

No. 17

F. G. F. I. LIBRARY

MAY 20 1959

FISH & WILDLIFE SERVICE

March, 1959

ND

C

B-

BULLETIN
OF THE
SEIKAI REGIONAL FISHERIES RESEARCH LABORATORY
NAGASAKI, JAPAN

-
- | | |
|---|-----------------|
| 魚貝肉缶詰の黒変に関する研究 | 山田紀作・田中瑞穂 |
| 油焼に関する研究Ⅱ, 粉末の白色度による油焼の測定法について | 増田与・篠原富美子 |
| 魚類の筋肉組織に於ける「マロン」酸分解酵素の機能に関する
生化学的研究 | 山田紀作・鈴木たね子・田中瑞穂 |
| 底曳網漁獲物の船内鮮度保持に関する研究, <i>Aureomycin</i> 等の鮮度
保持効果 | 篠山茂行・浜田七郎・山田紀作 |
| 煉製品の保蔵に関する研究 | 篠山茂行・浜田七郎 |
-



西海区水産研究所研究報告

才 17 号

昭和 34 年 3 月

水産庁西海区水産研究所

長崎市丸尾町

西海区水産研究所報告才17号正誤表

魚貝肉缶詰の黒変に関する研究

頁	及	行	誤	正
3	左	30	sudduly	suddenly
5	左	1	次の	次に
10	左	3	反応に	反応で
10	右	11	感じられるのがどうか	感じられるのかどうか
10	table	2	Dissolving	dissolving

油焼に関する研究

頁	及	行	誤	正
16	目次	5	粉子	粒子
17	右	5	grass	glass
24		2	dissobuble	dissoluble

魚類の筋肉組織に於けるマロン酸分解酵素の機能に関する生化学的研究

頁	及	行	誤	正
31	左	35	musculra	muscular
33	右	8	enzme	enzyme
38	左	9	筋組織だけある	筋組織だけにある
41	table	10	Batcidei	Batoidei
同		上	Trachurus	Trachiurus
48	左	3	以上に述べる	以下に述べる

底曳網漁獲物の船内鮮度保持に関する研究

頁	及	行	誤	正
76	Table	15	took out fish hold	taken out from the fish hold

煉製品の保蔵に関する研究

頁	及	行	誤	正
82	左	1	authers	authors
82	左	3	eresertive	preservative
82	左	15	summerized	summarized
82	左	32	Bacterocidal	Bacteriocidal
83	右	11	ガ ビ	カ ビ
89	Table	4	共通 in the case of with antiseptics	in case of the storage with antiseptics
87	Table	8		
100	Table	10		
90	Fig.	9	ontents	contents
105	Fig.	25	jeely	jelly
106	Table	15	fo	of
107	Table	13	Treatment	Treatment
114	Table	17	soffness	softness



Digitized by the Internet Archive
in 2026

March, 1959

BULLETIN
OF THE
SEIKAI REGIONAL FISHERIES RESEARCH LABORATORY
NAGASAKI, JAPAN

魚貝肉缶詰の黒変に関する研究

山田紀作・田中瑞穂

油焼に関する研究Ⅱ, 粉末の白色度による油焼の測定法について

増田与・篠原富美子

魚類の筋肉組織に於ける「マロン」酸分解酵素の機能に関する
生化学的研究

山田紀作・鈴木たね子・田中瑞穂

底曳網漁獲物の船内鮮度保持に関する研究, *Aureomycin*等の鮮度
保持効果

篠山茂行・浜田七郎・山田紀作

煉製品の保蔵に関する研究

篠山茂行・浜田七郎



西海区水産研究所研究報告

第 17 号

昭和 34 年 3 月

水産庁西海区水産研究所

長崎市丸尾町

内 容

頁

魚貝肉缶詰の黒変に関する研究 山田紀作・田中瑞穂……………2

油焼に関する研究Ⅱ, 粉末の白色度による油焼の
測定法について 増田与・篠原富美子……………17

魚類の筋肉組織に於ける「マロン」酸分解酵素の機能に関
する生化学的研究 山田紀作・鈴木たね子・田中瑞穂……………31

底曳網漁獲物の船内鮮度保持に関する研究, *Aureomycin*等の
鮮度保持効果 篠山茂行・浜田七郎・山田紀作……………54

煉製品の保蔵に関する研究 篠山茂行・浜田七郎……………82

魚貝肉缶詰の黒変に関する研究

山田紀作, 田中瑞穂

Studies on the Black Discoloration of Fish and Shellfish Cans.

by

Kisaku YAMADA. and Mizuho TANAKA.

西海区水産研究所業績第111号

昭和34年2月26日受理

Synopsis

During recent years many investigators reported that black discoloration on the insides of fish or shellfish cans was caused by the iron and tin sulfide. They were formed by the combination of the metals of can and hydrogen sulfide from sulfur-bearing protein or other substances in the contents. But Kawaguchi et al.⁽¹⁾ suggested that the composition of the black deposits in salmon cans was not only iron sulfide but also other substances, for the quantity of sulfur in the black deposits was too little to form iron sulfide. It is generally called that there are two types of discoloration in case of tomato sardine cans. One type is violet staining which is caused by the formation of tin sulfide. Another type is black discoloration which is caused by the formation of iron sulfide.

If all the black deposits were composed of iron sulfide only, the ratio of sulfur to iron should be ten to twelve at least. In order to solve this question, we determined its iron and sulfur contents. The result, (Table 1), shows that the ratio of sulfur to iron is ten to sixty. It suggests that there must be some organic iron compound, according to the following experiment.

After the black deposits were decomposed by 3 N hydrochloric acid at 90° C for 4 hours, the acid solution was neutralized by sodium hydroxide and absolute ethyl alcohol was added in order to remove sodium chloride. The alcohol solution being concentrated, the organic matter was analysed by paper partition chromatography. The solvent of which was butanol saturated with water.

The organic matter was developed in the range from Rf 0.6 to 0.8, absorbed ultra-violet light of wave length 280 m μ (Fig. 3, No. 7, 8). The test by Ehrlich reagent was yellowish brown. Iron in the black deposits was the mixture of Fe⁺⁺ and Fe⁺⁺⁺ (Fig. 5). Such unsaturated organic matter was remarkably detected from black deposits on the insides of Bai (*Babylonia japonica*) shellfish cans (Fig. 6, No. 7, 8) and the color of Ehrlich test was pink. By the same method described above, the same unsaturated organic matter was detected from black meat (Fig. 7, No. 7, 8), white meat (Fig. 8, No. 7, 8) and skin (Fig. 9, No. 7, 8) of fresh Japanese sardine. (*Sardinia melanosticta*).

Therefore, it might be supposed that the black deposits of sardine cans were derived not only from iron sulfide but also from some organic iron compound.

Next, also in fresh sardine meat, we found a substance which formed black deposit with ferrous hydroxide. This substance was contained in the ethyl alcohol soluble fraction from ethyl ether extract of sardine meat, as described below.

Preparation of the alcohol soluble substance

About 200g of chopped fresh sardine meat was taken in a beaker, dehydrated by sodium sulfate anhydrous, and then extracted by ethyl ether. The ethylether was evaporated off and the residue was solved in 300 ml of absolute ethyl alcohol. The solution was kept in ice box at 0° C for one night to discard alcohol insoluble substances.

Formation of synthetic black deposit

4 ml of 5% ferrous chloride in 0.1 N hydro-

chloric acid was adjusted to about pH 6.0 with sodium hydroxide in a test tube and ferrous hydroxide was formed. The suspended ferrous hydroxide was mixed with 2ml of the alcohol solution. When the mixture was heated at 90°C for 20 minutes in water bath, the black deposits were formed. The mixture was adjusted to pH 1.0 with hydrochloric acid in order to dissolve ferrous hydroxide and it was covered with a few ml of ethyl ether and then shaken strongly. The ether layer colored red and the black deposits were transposed from the water layer to the ether. The water being discarded, the ether solution was concentrated and then absolute ethyl alcohol was added. The black deposits precipitated perfectly.

An unsaturated compound was also detected from the above synthetic black deposits. This compound was analogous to those from the black deposits of tomato sardine cans on the ultra violet spectrum, Rf value, and the color reaction by Ehrlich reagent (Fig. 10 No. 7,8).

Fig. 12 shows the influence of pH upon the solubility of the iron compound in ethyl ether. The iron content of the ether layer is proportioned to pH value. But when pH is made more alkaline than pH 6.5, the iron in the ether layer decreases suddenly. The sum of iron in the ether layer and the water layer is generally equivalent to added iron. But the sum is short of added iron on the more alkaline side than pH 6.5, so the short iron ought to form the black deposits.

In order to decide whether formation of black deposits was controlled by pH or by the quantity of ferrous hydroxide, the following experiment was performed. When a given quantity of suspended ferrous hydroxide was added to the various kinds of concentration

of the substance at pH 6.0, the change of ethyl ether soluble iron content is shown in fig. 13. The amount of the ether soluble iron is proportioned to concentration of the organic substance but the iron decreases suddenly on less side than a certain quantity of the organic substance. The sum of the iron in the ether layer and the water one is generally equivalent to added iron but the sum is short of the added iron on less side than the same quantity above mentioned. The black deposits were not found but on less side than the above point. So it is proved that the organic substance solution requires an equivalent quantity of ferrous hydroxide to form black deposit.

In the above experiments, the ether layer colored red or redish brown before the black deposits were formed. Light absorption spectra of the ether solution are showed in fig. 14. The red color should not be attributed to the peculiar absorption of visible light but rather to the effect of intense absorption of ultra violet light at shorter than 230 m μ . When various quantities of ferrous hydroxide are added to a given concentration of the organic substance at pH 6, the relation between intensity of the ether layer in 500 m μ and amount of the ether soluble iron is shown in fig. 15. The intensity is proportioned to the amount of iron in the range below a certain limit, over which it suddenly decreased with the formation of black substance. Fig. 16 shows the relation between intensity and amount of the black deposits. The intensity is in inverse proportion to the increase of the black deposits. So the red color of the ether solution is caused by the combination of the organic substance with iron. And this compound may be identified as the preceding substance of the black deposits.

Summary

1. The black discoloration on the insides of fish and shell fish cans was not only caused by the metallic sulfide, but also by the formation of some organic iron compound.

2. From the analytical studies on the black deposits, this organic matter was an unsaturated compound, showing the absorption spectrum of ultra violet light at 280 m μ , and the positive reaction with Fhrlich's reagent.

3. In fresh fish, an organic substance which formed black deposit by combining with ferrous hydroxide was found and synthetic black substance was prepared.

4. After the analysis of the synthetic black substance, the unsaturated compound which was analogous to that from black deposits of tomato sardine cans was detected.

5. The above mentioned organic substance required an equivalent quantity of ferrous hydroxide in order to form black deposit. When the iron was short of an equivalent quantity, the iron compound was soluble in ethyl ether and colored red.

6. This red compound might be identified as one of the preceding substances of the black deposits.

緒

言

従来、魚貝肉缶詰の缶内面変色現象については数多くの人々により研究され、硫化物の生成に起因すると云う事がその定説となつて居る。トマトサーजन缶詰での内面変色は、その内面が紫色となる紫変現象と、黒色の沈着物を形成して居る黒変現象とに分けられる。紫変現象についてはその形状、色調、或は硫化アンモニアに溶解する事などから、鮭缶詰の場合の内面変色について川口、木本⁽²⁾両氏が報告されたと同様に硫化錫によるものと考えられる。しかし後に述べる様にトマトサーजन缶詰の黒変現象については他の缶詰の場合と同じ様に単に硫化鉄の生成によるものと云う事だけでは解釈がつかない様である。

過去の研究では一般に缶詰の内容物の分析結果から説明された報告が多く、黒色物質自体の分析結果の検討は比較的少い様である。川口氏⁽²⁾の研究の場合、鮭缶詰の黒変現象についてではあるが、その黒色部に於ける硫黄の含量が比較的に少く、その為に硫化鉄のみによる変色現象だとは断定されて居ない。

トマトサーजनの場合、黒変現象が発生する場所は殆んどが他の缶詰の場合と同様に鉄面の露出した部分にしか見られない。鉄面の露出については、ブリキ表面の錫の機械的な脱落、内容物の酸度の影響、pin hole、生成した硫化錫の溶解等種々の原因が挙げられる。

又、トマトサーजन製造業者、或は輸出品検査所の缶詰検査部門の人々の見聞によれば、原料魚の鮮度と同時に漁獲物の時季的な差異もある様に云われて居る。是等の事を考え合わせると、トマトサーजनの黒変現象の原因となるものは硫化物もその一因ではあるが、他にも鉄により黒色化する物質がある様にも考えられるので黒色物質自体の分析、鯷魚体中より鉄と反応して黒色物を形成する物質の分離、及び当物質の鉄との反応について検討したので報告する。尚、試験に使用した缶詰は「トマトサーजन」「パイ」貝味附缶詰であつて、何れも長崎県水産試験場、前農林省輸出品検査所長崎支所、及び長崎市内某缶詰会社より提供されたものであり、此機会に同関係の方々に感謝する。

実

験 I

1. 黒色物質の採取

開缶直後、缶詰の内容物及び液汁を取出し、缶の

内面に附着して居る肉片及び液汁を流水中で可及的に除去した後、試験管洗条用ブラシで缶内面の黒色物を撈り落し蒸溜水に浮遊させ、遠沈により集拾す

る。次のその洗滌物をアセトン・エーテル混液で脱脂後再び熱水に浮遊させ遠沈させる。此場合、洗条が充分か否かをニンヒドリン反応が陰性になる迄とし、遠沈時の上澄液がニンヒドリン試薬に陰性になる迄水洗を反覆繰返した。水洗後無水エタノールで脱水し恒量となる迄デシケーター内に保存しその分析試料とした。

2. 黒色物質の鉄及び硫黄の含量

トマトサーजन缶内に発生する黒色物質が果して硫化鉄か或は鉄と他の物質の結合物であるかは一応黒色物質に含まれる鉄及び硫黄の組成より判断されるので夫々の含量を定量し検討した。

a. 硫黄の定量

黒色物質を Pirie の試薬で酸化し含まれて居る硫黄を硫酸となし、BenzidinでBenzidin Sulfate⁽⁴⁾として抽出後、アルカリで滴定定量した。

b. 鉄の定量⁽⁵⁾

黒色物質を濃塩酸で加熱分解させ、有機物を分解後、pH を 5~6 の間に調整し塩酸ヒドロキシルアミンで二価の鉄とし Nitroso-R 塩を発色剤として発色させ比色法により定量した。

上記の方法での定量結果は Table. 1 である。此の定量値は厳密な意味での元素分析ではないが、若

Table 1 Sulfur and iron contents of the black deposits in sardine cans.

Number of Sample	Sulfur and iron contents mg%		The ratio of sulfur to iron
	Sulfur	Iron	
1	0.38	1.87	10 : 50
2	0.43	1.21	10 : 30
3	0.75	3.27	10 : 44
4	0.32	3.79	10 : 116

し黒色物質が硫化鉄のみとすれば、硫黄と鉄との割合は FeS か Fe_2S_3 か、或はそれらの混合物としての割合にあり、又同時に生成した硫化錫の硫黄も含めて少くとも硫黄：鉄は10：12以上の硫黄が定量されねばならない。しかし Table. 1 の結果では硫黄に対する鉄が甚だ多く、平均して鉄は硫黄の6倍、つまり硫化鉄とは考えられない鉄が多量に含まれて

居る事である。

従来の研究報告では、黒変現象は缶内面の鉄の露出部で発生するとされて居り、トマトサーजनに於ても同様である。此事実と Table. 1 の分析結果からすれば、黒変現象は鉄の硫化物だけでなく、他に鉄との間で黒変現象を起す物質の存在をも考えられる。

黒変現象を起す物質が鉄と他の有機物とが結合した結果だとすれば何らかの方法で有機物と鉄とを分離させ発色剤となる有機物のスペクトルを調べればその不飽和結合による紫外線吸収の為に特徴が得られると思われるので、最初酸或はアルカリによる分解を試み、分解物の特性を知る為にペーパー・パーチション・クロマトグラフィー（以下P・P・Cと略す）、及び分光分析を試みた。

3. 黒色物質の酸或はアルカリによる分解物の分光分析的考察

1. P・P・C処理

使用濾紙は東洋濾紙No.52.展開剤は水飽和ブタノール。上昇法にて20時間展開。

2. 分光分析

日立製光電分光光度計使用、溶媒は80%エタノール。

3. 酸分解、及びアルカリ分解

上述の方法で採取した黒色物質を3N塩酸、或は3N水酸化ナトリウムの水溶液に浮遊させ逆流冷却器を付けて湯浴上で90°C 3~4時間加熱後夫々を中和し、エタノールで脱塩し、そのアルコール溶液を分析試料とした。

先づ最初に、黒色物質中で酸或はアルカリに溶解する物質のみについて検討した。此場合、黒色物質をNの酸或はアルカリに浮遊させ室温で時々攪拌しながら一昼夜放置後濾過し濾液を中和後40°Cで減圧濃縮しP・P・C処理する。展開後原点から上昇点迄の間を10等分し、* 各フラクションの濾紙を5CCの80%エタノールで抽出しその抽出液の紫外部分光曲線がFig. 1, 2で図の如く特異的な紫外線の吸収を示さなかった。そこで黒色物質を(2)の方法で強く分解し、夫々をP・P・C処理後10等分してエタノール抽出しその紫外部分光曲線がFig. 3, 4である。夫々の吸収曲線を比較して見ると、室温では酸にもアルカリにも分解されず、加熱すれば酸に

* Rf 番号は原点より Rf 0.1迄を No.1 とし順次に上昇方向へ 2, 3, 4...とする。

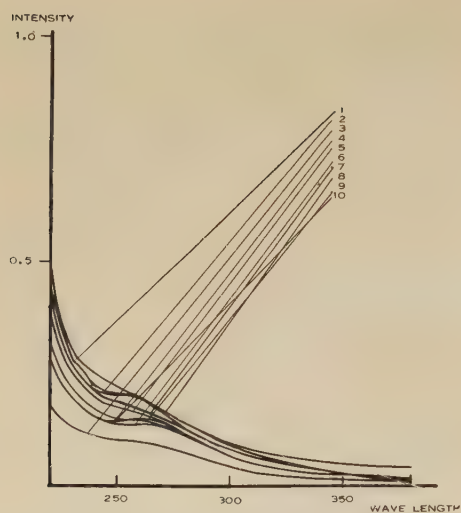


Fig. 1 Ultra violet light absorption spectra of organic matters which were separated from acid soluble substances of the black deposits in sardine cans by paper chromatography. The number shows each range as follows: No. 1 is from the start to Rf 0.1, No. 2 is from Rf 0.1 to Rf 0.2 and so forth.



Fig. 2 Ultra violet light absorption spectra of organic matters which were separated from alkali soluble substance of the black deposits in sardine cans. The number shows the same range of Rf value, as in fig. 1.

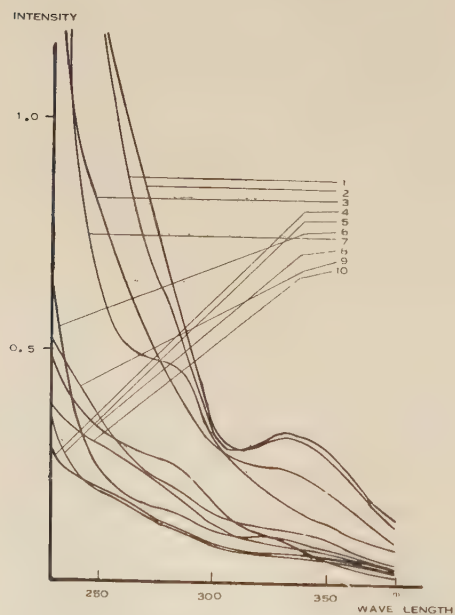


Fig. 3 Ultra violet light absorption spectra of organic matters which were separated from acid decomposition products of the black deposits in sardine cans. The number shows the same range of Rf value, as in fig. 1.

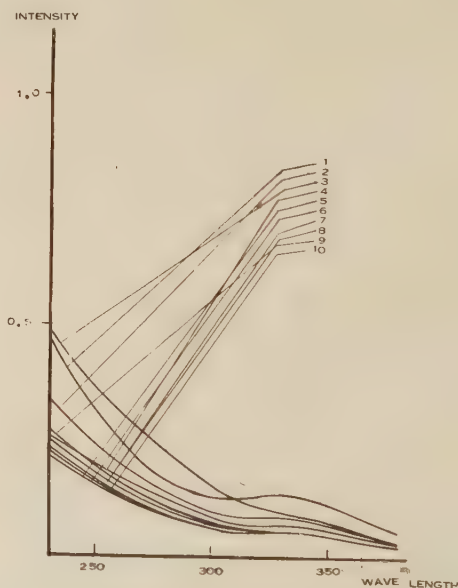


Fig. 4 Ultra violet light absorption spectra of organic matters which were separated from alkali decomposition products of the black deposits in sardine cans. The number shows the same range of Rf value, as in fig. 1.

は分解する。その分解物については、Fig. 3で Rf 番号 1, 2, 3 が $330\text{ m}\mu$ 附近に吸収を持つ物質が展開されて居り、又 7, 8 が $280\text{ m}\mu$ 附近に吸収を持つ物質である。Fig. 4 のアルカリの分解物については大体に於て短波長の吸光度も低く Rf 番号 1, 2, 3 が $330\text{ m}\mu$ 附近に吸収を持つ物質が展開されて居るのみで $280\text{ m}\mu$ 附近に吸収を持つ物質は見当らない。酸分解、アルカリ分解を通じて Rf 番号 1, 2, 3 に展開されて居る物質は Rf 及び吸収波長も大体同じなので類似物質と見做し、再度 P・P・C 処理し Rf 番号が 1, 2, 3 に相当する区分の 99.5 %エタール、0.1 NHCl を溶媒とした紫外部の吸収曲線が Fig. 5 である。当物質は塩化第一、第二鉄

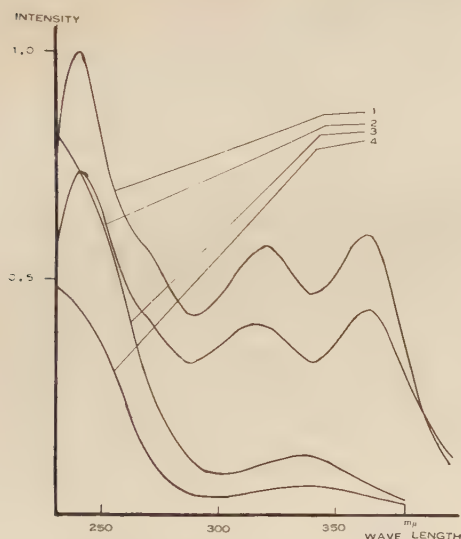


Fig. 5 Ultra violet light absorption spectra of the mixture of ferrous and ferric chloride, and iron of the black deposits in sardine cans.

(1) the mixture and (2) iron in the black deposits in 99.55% ethanol

(3) the mixture and (4) iron in the black deposits in 0.1N HCl

の混合液と同じ吸収を示し、 Fe^{++} 、 Fe^{+++} の定性反応が陽性である所から黒色物質内に含まれて居る鉄だと考えられる。

次に酸分解の場合に Rf 番号 7, 8 の $280\text{ m}\mu$ 附近に吸収を持つ物質であるが、当物質はアルカリ分解の場合には見られない。此事は黒色物質がアルカリには溶解しないと云うよりも鉄イオンを検出して居る以上、その発色因となる有機物の不飽和結合が破壊されて了うと考えた方が妥当である。 $280\text{ m}\mu$ 附近に吸収を持つ有機物としてはフェノール、イン

ドール等、又ジェン、ケトン⁽⁶⁾の結合様式をその分子内に持つ物等、多数あるが、是迄の分離操作中での性質を考慮して可能性があると想像される物質に応じた定性反応を実施した所、p-aminodimethylbenzaldehyd を試薬とした、Ehrlich 氏反応で黄褐色を示し陽性であった。

上記はトマトサーजन についての結果であるが、次に当地方の某缶詰会社で試作されたパイ貝 (*Babylonia Japonica*) の味附缶詰内に発生した黒色物質について同様な酸分解を実施し、P・P・C 処理後夫々の Rf 区分の紫外部分光曲線が Fig. 6

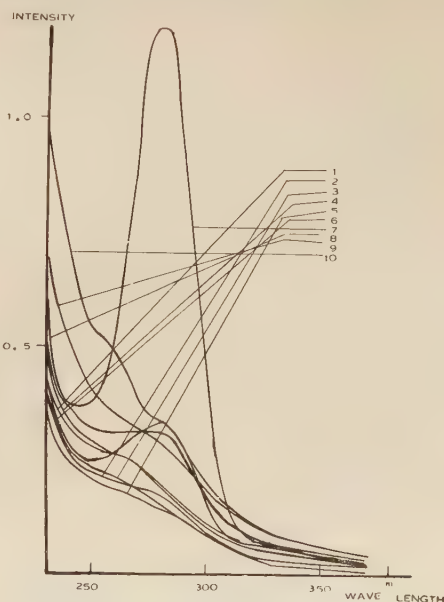


Fig. 6 Ultra violet light absorption spectra of organic matters which were separated from acid decomposition products of the black deposit in Bai shellfish cans. The number shows the same range of Rf value, as in fig.1.

である。此場合 Rf 番号 7 の吸収曲線を見ると $280\text{ m}\mu$ 附近に強い吸収を示し、又 Ehrlich 氏反応は黄澄～薄紅色の反応を示した。当物質は $280\text{ m}\mu$ 附近の強いピーク、及び Ehrlich 氏反応は pink を示す事からその構造内に α の位置が空位であるインドール核を有する物質だと推定される。上記の如き物質が缶内で黒変現象を起す物質の構成の一部であるなら、当然生鮮魚体中にも酸分解する事により、P・P・C での挙動、分光曲線、Ehrlich 氏反応について同様な性質を示す物質が得られる筈である。その為に次に如き実験を行った。

4. 生鮮鯷魚体の熱水抽出液の酸分解物についての検討

試料の調製

生鮮な大羽マイワシを頭部、内臓、背骨を除去し普通肉、血合肉、皮にわけ 蒸溜水を 三信量加えて 100°C 30 分間加熱後ホモゲナイザーにかけて後、遠洗してその上澄液を試料とした。

上記の抽出液を前述と同様な方法で酸分解後中和し、エタノールで脱塩、P・P・C 処理後各 Rf 区分のエタノール抽出液について測定した吸収曲線が Fig. 7, 8, 9 である。是等の中で 280m μ 附近に

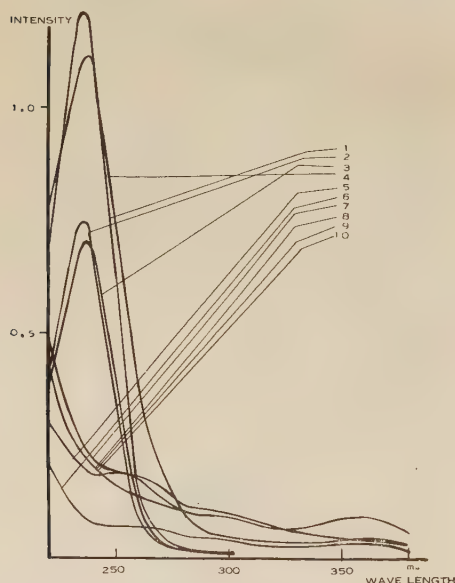


Fig. 7 Ultra violet light absorption spectra of organic matters which were separated from acid decomposition products of dark meat of fresh sardine. The number shows the same range of Rf value, as in fig. 1.

吸収を示す物質について Rf 及び Ehrlich 氏反応を併詰の場合と比較して見ると同様な物質が検出された。つまり普通肉 Fig. 7 の 7, 8, 血合肉 Fig. 8 の 7, 8, 皮部 Fig. 9 の 7, 8, がそれであった。インドール或はインドール誘導体を合成する場合、フェニールヒドラズンをアルコール塩酸で加熱して、インドールを合成⁽⁷⁾ するが、魚肉中にフェニールヒドラズンを含んで居るとは考えられず酸処理によってインドール核が合成される事は考慮には入れない。しかしトリプトファンを含んで居る蛋白質或はペプチッドが加水分解されてインドール核を有する

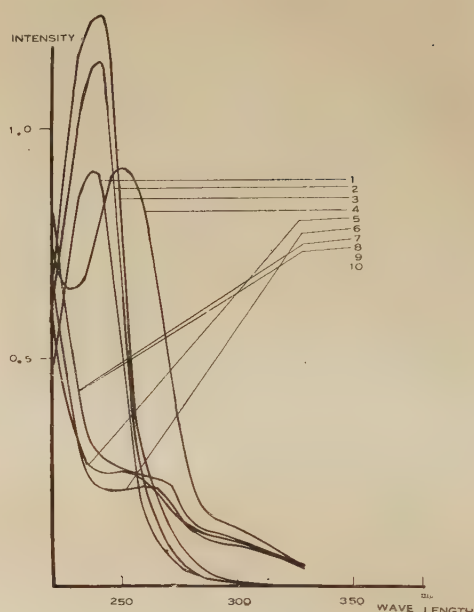


Fig. 8 Ultra violet light absorption spectra of organic matters which were separated from acid decomposition products of white meat of fresh sardine. The number shows the same range of Rf value, as in fig. 1.

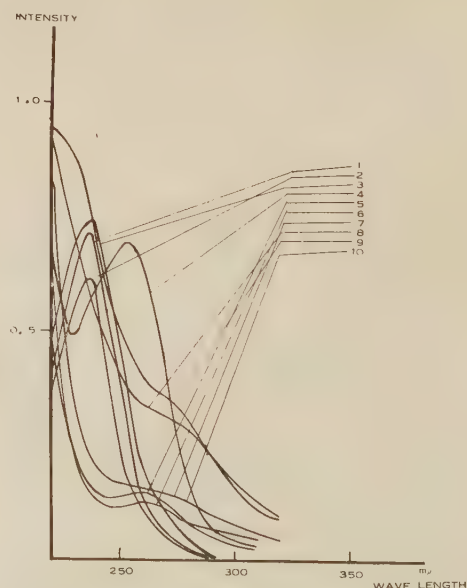


Fig. 9 Ultra violet light absorption spectra of organic matters which were separated from acid decomposition products of skin of fresh sardine. The number shows the same range of Rf value, as in fig. 1.

物質が生成する事は充分考えられるので、先に魚体中より検出した物質が黒色物質の構成物質であるかどうかは以上の実験だけでは実証出来ない。又当物質の酸分解する以前の自然のままの性状が果して水溶性であるか、或は本来は脂溶性の物質であるものが加熱或は *homogenize* 等の操作により水に *suspend* した状態で抽出されたのかもしれない。その為、脂溶性、水溶性の物質と大別し、その中に溶解して居る物質で鉄と反応して発色する様な物質の抽出を試みた。

此場合(1)実験Ⅰの結果として黒色物質中の鉄

は二価のものが検出された事から反応する鉄は二価のものとし、(2)鉄の状態としては缶詰内の pH が 6.0~7.0 迄の中性附近であり、又内容物の *amine* も考慮に入れて、缶材から溶出する鉄は水酸化鉄の型と云う事を想定し、(3)実際の缶詰製造での高温加熱工程から考えて加熱作用等の実際の条件に合う様な状態での実験を試みた所、脂溶性の物質の中で、特に無水エタノールに可溶性の区分について鉄イオンと結合して多量の黒色物を生成する物質を検出した。以下その物質と鉄による沈澱の形成及びその反応について二、三の実験結果を述べる。

実

エタノール可溶性物質(以下 AS と略す)と二価水酸化鉄による黒色物質の形成について

1. AS の抽出

新鮮な大羽マイワシを断頭後、内臓、背椎骨を除き、肉質部をミンチで塵砕後芒硝を加えて脱水し、3~4 倍量のエチル・エーテルを加えて一昼夜エーテル抽出を行う。エーテル抽出液を CO_2 下で減圧してエーテルを完全に除去し、残渣に 2~3 倍量の無水エタノールを加えて分離ロート内で激しく震盪させ静置して脂質を洗降分離させる。三、四回アルコール抽出を行い、アルコール抽出液を合して一夜冷蔵庫内に放置し、脂質或は脂肪酸等の不溶性物質を固化沈澱させ、遠沈除去して AS を調製する。実験に使用する場合は適宜に稀釈して用いる。

2. 黒色物質の生成

0.1 N 塩酸に 5% に溶解した FeCl_2 溶液を適当量大型試験管にとり NaOH で pH を 6.0~6.5 とすれば水酸化第二鉄が生成する。それに上記の AS を鉄溶液と同量添加すれば AS は乳化する。この混合液をよく混和し湯浴上で 90°C 15~20 分間加熱すると水酸化鉄の沈澱に混って黒色物質が沈降する。反応液を塩酸で pH を再び 1 位まで下げて水酸物を溶解させ、同時にエチル・エーテルを加えて振りまぜ放置するとエーテル層は赤褐色に着色し、又黒色物質はエーテル層へ移行する。此の儘でエーテル層へ移行する黒色物質もあるが沈澱の形成が不完全なのでエーテル層を取出し、乾燥後にエーテルを濃縮し、その濃縮液にアルコールを加えると沈澱が完全となる。斯様にして生成した黒色沈澱物は最早エチルアルコ

験 Ⅱ

ール、エチルエーテル、水、冷塩酸(N程度)には不溶であり、形状、色調は缶詰の場合と同じである。

3. 人工黒色物質と缶詰内黒色物質との比較検討

上記の方法により合成した黒色物質と缶詰内で発生した黒色物質とが同じ様な物質であるかどうかを検討する為に缶詰内黒色物質と同様に酸分解し、P・P・C の処理、紫外部分光分析、及び Ehrlich

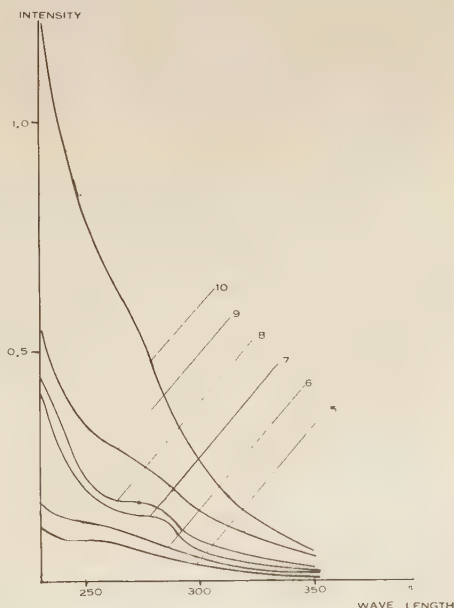


Fig. 10 Ultra violet light absorption spectra of organic matters which were separated from acid decomposition products of the synthetic black substance. The number shows the same range of Rf value, as in fig. 1.

氏反応を試みた結果 Fig. 10 の如く Rf 番号 7, 8 の所に 280 m μ にピークを持つ物質を検出し、当物質が Ehrlich 氏反応に黄褐色を示し positive である事を認めたので此黒色物質は缶詰内で生じた物質と同一と考えられる。AS 自体、及び P・P・C 処理後の各フラクションについての分光曲線は Fig. 11 であるが、AS 自体も 280 m μ 附近にピークを持つ

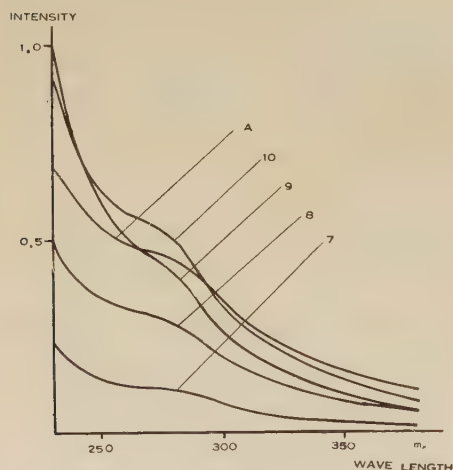


Fig. 11 Ultra violet light absorption spectra of organic matters which were separated from the alcohol soluble organic substance. The matters which were developed in the range from the start to Rf 0.6 had no absorption of ultra violet light. (A) is the alcohol soluble substance itself.

て居る。しかし Ehrlich 反応は negative であり、又その chromatogram も Rf 0.7~1.0 の広い範囲にわたって展開されて居り上昇点に近くなるに従って吸光度も強くなって居るので、先の黒色物から検出した物質は AS 自体でなく、酸分解された結果と考えられる。

斯様にして合成した黒色物質が果して鉄と有機物との結合によるものか、又水酸化鉄の gel の特性である吸着作用⁽⁹⁾ の為に gel の表面に有機物が附着して水酸化物が酸に溶解し難くなり、恰も黒色沈澱物の如く感じられるのがどおかは疑問である。その為に pH の相違による沈澱の生成、AS 量と鉄量との関係、これらの分光分析的検討を試みた。

4. AS と鉄との反応について

a. 黒色物質形成と pH との関係

試験管内に一定量の FeCl₂ 液をとり NaOH で pH を 2~10 迄に種々調整し、一定量の AS を添加し、生成した水酸化鉄とよく混和させ湯浴上で 90°C 20 分間加熱後、pH を 1 に下げエチルエーテルを加えて反応物を抽出する。次にエーテル層と水層とを分け、エーテル層は芒硝で脱水後静置して不溶性物があれば沈降させ、夫々の層に溶解して居る鉄量を測定した結果が Table. 2 である。図示すれば Fig. 12 の如くなり水溶層の鉄は pH が高くなるにつれて減少し、特に pH 5.5~6.5 の間では急激に減少して居る。エーテル層の鉄量は pH が高くなるにつれて増

Table 2 Effect of pH upon the solubility of iron compound in ethyl ether.

added iron : 11.3mg

pH	1.3	2.3	3.4	4.5	5.6	6.4	7.3	8.7	9.3	10.0
Iron Dissolving in ether layer (mg)	0.9	1.5	2.3	3.1	4.2	9.4	6.3	1.7	1.2	1.0
Iron remaining in water layer (mg)	10.1	9.7	8.3	7.9	6.7	1.8	0.5	0.7	0.5	0.5
Sum of the above	11.0	11.2	10.6	11.0	10.9	11.0	6.8	2.4	1.7	1.5
Difference between added iron and the sum	0.3	0.1	0.7	0.3	0.4	0.3	4.5	8.9	9.6	9.8

大し pH 5.5~6.5 の間では急激に増大して居るが pH 6.5~7.0 附近を頂点として急減して居る。pH 7 迄の酸性側に於ては水溶部、エーテル部の鉄量の和は添加した鉄イオンと大体同量であるが、pH 7 以上のアルカリ側になると減少して居る。肉眼的に

は pH 7 附近からエーテル部に黒色の沈澱物が見られ、つまり水溶部、エーテル部の鉄量の和が添加した鉄より不足して居る部分が黒色物として沈澱したわけである。

b. 沈澱形成の為の AS 量と鉄量との関係

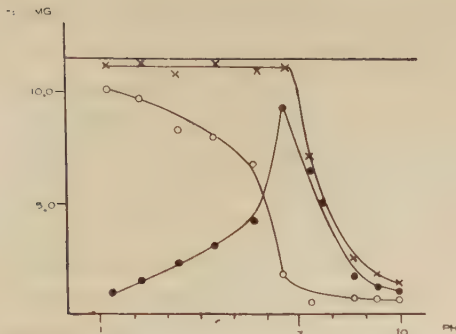


Fig. 12 Effect of pH upon the solubility of iron compound in ethyl ether.

- iron dissolving in ether layer.
- iron remaining in water layer.
- ×—× Sum of the above.
- added iron.

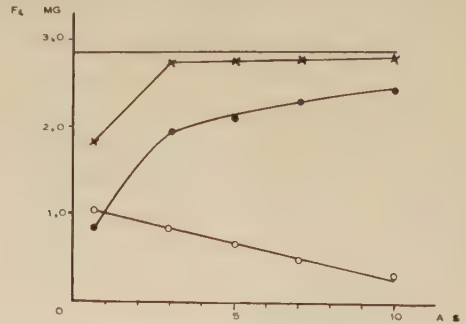


Fig. 13 The change of ethyl ether soluble iron content.

- iron dissolving in ether layer.
- iron remaining in water layer.
- ×—× Sum of the above.
- added iron.

Table 3 The relation between the quantity of the ether soluble iron formed and that of the alcohol soluble substance added to a given amount of ferrous hydroxide.

Added iron : 2.9mg					
Volume of the organic substance	0.5	3.0	5.0	7.0	10.0
Iron dissolving in ether layer (mg)	0.85	1.92	2.12	2.3	2.49
Iron remaining in water layer (mg)	1.05	0.85	0.68	0.50	0.35
Sum of the above (mg)	1.90	2.77	2.80	2.80	2.84
Difference between added iron and the sum (mg)	1.00	0.13	0.10	0.10	0.06

a の場合に考えられるのは黒色物質の沈澱形成が pH の如何によるものか、又 pH の高低による水酸化鉄の生成量の多少に支配されるかを知る為に pH を 6.2~6.3 の間で一定として一定量の水酸化鉄を生成させ、種々の濃度の AS を添加して前と同じ操作で黒色物質を生成させ水溶層及びエーテル層の鉄量を測定した結果が Table.3 で、Fig. 13 がその図である。Fig. 13 で AS 濃度が 7 以上はエーテル層は透明な赤色を示して居るが、7 以下 3 附近迄は赤褐色、或は暗赤色を示し、暫く放置すると微かな黒色の沈澱が感じられ、3 以下になると完全に黒濁し放置すれば多量の黒色の沈澱物が生じエーテル層の赤色の色調は消滅して居る。Fig. 13 でも明らかな様に AS 濃度が濃くなれば逆に水溶部の鉄量は直線的に減少し、エーテル層は増大して居る。しかし沈澱の形成が始まるとエーテル層の鉄量は減少して居り、

3 以下で多量の沈澱が生じると鉄は急激に減少して居る。以上から AS が鉄と結合して沈澱を形成する為には一定量以上の鉄を必要とし、それ以下の鉄との結合物はエーテルに溶解し沈澱物を形成しない。

5. AS と鉄との反応についての分光分析的考察

上述の方法で AS と鉄とを反応させた場合のエーテル抽出液は澄赤~赤褐色の色調を帯びて居る。其等の紫外、可視両部の分光曲線を Fig. 14 に示す。図の如く肉眼的に感じられる色調は可視部の光線の特異的な吸収によるものでなく、端吸収の影響だと推察される。端吸収とは近紫外外部⁽⁹⁾に非常に大きな吸収帯があって普通の光電分光光度計ではその長波長側のすそしか測定出来ず、斯様な吸収を端吸収と呼んで居る。その為に現在の装置ではその特徴を観察する事が出来ないのので一に肉眼的に赤色と感ぜ

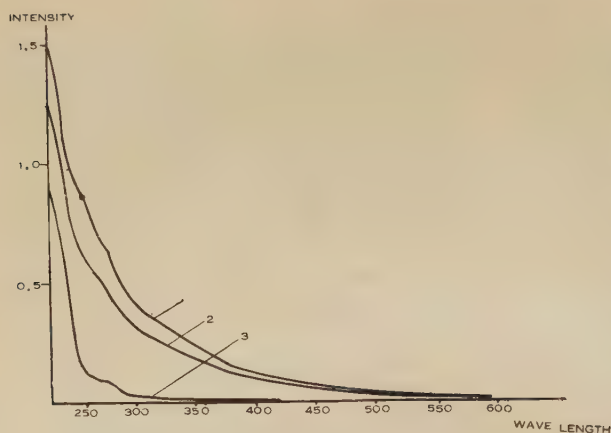


Fig. 14 Ultra violet light absorption spectra of the ether soluble iron compound and the alcohol soluble substance in ethyl ether.

- (1) the red compound
- (2) the redish brown compound
- (3) the alcohol soluble organic substance

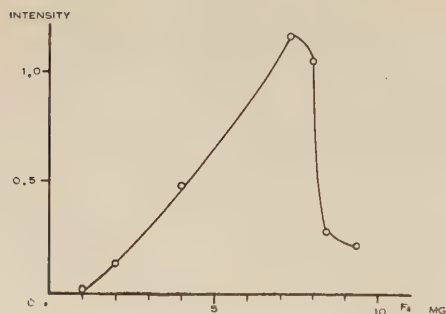


Fig. 15 Relation between intensity of light absorption of the ether soluble iron compound at $500m\mu$ and the ether soluble iron content.

られる部分の波長 $490m\mu \sim 500m\mu$ の附近をその基準として、一定量の AS に対して pH 6.0 で水酸化鉄を作用させた場合のエーテル層の吸光度とエーテル層に抽出される鉄量との関係が Fig. 15 で、ある一定限度迄の鉄量ではエーテル層の吸光度と溶解して居る鉄の量とは比例するが、それ以上になると吸光度が激減すると共に黒色の沈澱物を生成し始める。又沈澱の生成量と吸光度との関係を Fig. 16 に示したが、沈澱が多くなれば吸光度は直線的に少なくなって居る。此場合沈澱の生成量は添加した鉄からエーテル層、水層可溶性鉄の和を引いたもので表わした。以上の事から考えて AS と鉄とを反応させた場合にエーテル層に移行溶解する赤色物質は AS と鉄との反応生成物であり、その赤色物質は黒色沈澱物質の前駆物質だと推察される。

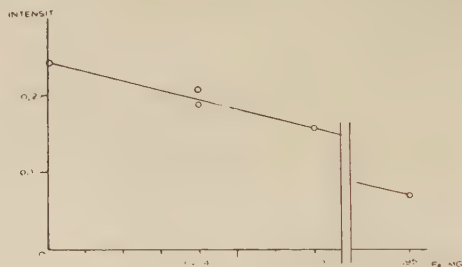


Fig. 16 Relation between intensity of light absorption of the ether soluble iron compound at $500m\mu$ and formation of the black substance.

総

括

以上の結果を要約すると次の通りとなる。

1. トマトサージン缶詰内の黒色沈澱物中の硫化鉄と見做すには、硫黄の含量が甚だしい。又その中铁は ferrous と ferric の混合である。
2. 当黒色物質の構成部分として、酸分解する事により、Rf 0.6 ~ 0.8 (展開剤水飽和ブタノール), $280m\mu$ の紫外線を吸収する unsaturated bond を有し、Ehrlich 氏反応に黄褐色を示し positive である物質を検出した。当物質はバイ貝缶詰に於て、著しく検出された。
3. 大羽マイワシ魚体中より二価の水酸化鉄と反応

して黒色物質を形成する物質を認め、それは魚肉よりのエーテル extract 中無水エタノールに溶解するフラクションに多い。

4. 合成黒色物質についての分析結果で缶詰内に発生した黒色物の場合と同じ物質を検出した。又此黒色物質は水、エタノール・エチルエーテルには不溶である。
5. エタノール可溶性物質 (AS) と鉄との反応は量的関係の直線性、及び鉄のエーテルに対する溶解性から結合反応と思われる。しかし黒色沈澱物の形成には AS に対して鉄がある一定量以上の反

に必要である。それ以下の反応生成物はエーテルには可溶性で赤色を呈し、此の赤色物質は黒色沈澱物の前駆物質である。

AS と鉄との反応については鉄による赤色の発生、その吸光度と鉄量との比例性、又鉄のエーテル層への溶解性から結合反応と考えられるが、肉眼的な色調が端吸収の影響であり、その端吸収は中心イオンと配位子の間の *electron transfer*⁽¹⁰⁾ による第三吸収帯の生成或は増大によると云われて居る事から、結合は配位結合と推察される。沈澱を生成する為の鉄の当量性と云う事は興味ある事で、沈澱形成と AS と鉄との結合反応とは全然様式が異なる様に考えられ、最初に鉄により AS の鉄に対する配位子が全部満たされて終った後で、その鉄原子の為に、重合、或は縮合的な分子間の反応が起ると推察される。

考えられるが、以上の実験のみでは憶測の域を出なく、今後検討すべき点である。又 AS と鮮度、魚種別、時季の関係についても検討する。

水産缶詰の黒変現象については、一は内面塗装により防止されて居るか、その塗料が剥離或は傷ついで金属が露出した部分では矢張り黒色化して居り完結したものはない様である。又原料魚を処理する工場用水、或は添加した材料中に鉄分が多く含まれて居る場合には、その鉄の含量の多少によって黒変は起らはいないとしても、赤褐色に劣化する事は上記の実験より考えられる。其等の防止法としては鉄に対して AS と反応する以前に競争的に結合して不活性化する様な物質、例えば *citrate*、或は多磷酸塩の如き、鉄と強いキレート結合をする様な物質を使用するのが有効ではないかと考えられる。

文

- (1) 川口、木本：日水誌 11.1 (1949)
- (2) *ibid*
- (3) *ibid*
- (4) Henriques, et al.: Ind. Eng. chem. Anal. Ed 18.349 (1949)
- (5) 矢野：化学の領域 (増33) 1.23 (1957)
- (6) 日本化学会編：実験化学講座、基礎技術 I (上) (1936)

献

- (7) Ward, C. Sumpter: Heterocyclic Compounds with Indol and Carbazol System (New. York) P. 4
- (8) 千谷：無機化学 (下) P. 1086
- (9) 日本化学会編：実験化学講座、錯塩化学 P. 306
- (10) *ibid* P. 304

油 焼 に 関 す る 研 究 Ⅱ

粉末の白色度による油焼の測定方法について

増 田 與, 篠 原 富 美 子

Studies on the Discoloration of Oily Fishes Ⅱ

On the Method of Measuring the Discoloration of Oily Fishes
through Examination of Differences in the Degree of Whiteness
of the Powder

by

Shigeshi MASUDA and Fumiko SHINOHARA

西海区水産研究所業績第112号

昭和34年2月26日受理

目 次

I 緒 言

II 簡易測定方法

III 実験結果及び考察

1. 酸化酸含有量と白色度との関係
2. 魚粉の粉子の大小による白色度の変化
3. 粉末の調製方法による白色度の変化
4. 白色度とメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液に溶出せらるゝ呈色物質の濃度との関係
5. 水分の増減による白色度の変化
6. 魚粉に無機化合物等を添加したときの白色度の変化
7. 室温貯蔵による白色度の変化

IV 総 括

Résumé

There are given below the results of our studies made concerning the simple methods of measuring the discoloration of oily fishes such as boiled and dried sardines.

Simpel Methods of Measurement

A Apparatus

1. Photoelectric Colorimeter and Attachment for Reflection
2. Crushers
3. Sieves

B Method

A certain quantity of ordinary muscle of oily fishes such as boiled and dried sardine is used as a sample in this experiment; for this purpose the sample is so crushed as to pass through a more than

80 mesh sieve.

The sample is placed in a dish affixed to the equipment for reflection attached to the photoelectric colorimeter, and the plate glass is put horizontally on the dish.

Reflex rate 100 % T is the result of the experiment measured by the photoelectric colorimeter with K VI Filter using the magnesium oxide as a standard white plate.

Socondly the reflex rate of the sample is measured by using the sample instead of a standard plate.

The degree of whiteness of the sample showing the —Log T is calculated by observing the reflex rate.

I 緒

言

煮干鰯等の如き水産乾製品の油焼の程度を測定する、一つの簡易油焼測定方法として著者の一人は、先にメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液に溶出せらるゝ呈色物質の濃度による測定方法について報告したが、本簡易測定方法に於ては、長期保藏した乾製品等の場合は、特に油焼によって生成せ

られた、呈色物質を完全に溶出せられざるため、僅少とは云えども、低い測定値を得る傾向にあるので、この欠点を除去出来る、簡易油焼測定方法につき研究を行い、一定条件の範囲内に於て、略々満足すべき結果を得たので報告する。

II 簡 易 測 定 方 法

測定用器具

1. 光電管比色計及び反射附属装置
2. 粉 碎 器
3. 篩

測 定 方 法

煮干鰯等の一定量の普通肉（1尾或は数尾の普通肉の全量又は一定部分の一定量の普通肉）を採り、

粉碎して全部を80メッシュ以上の篩を通過せしめて粉末試料を調製し、光電管比色計の反射附属装置の試料皿に入れ、硝子板で水平に覆い、K VIフィルターを用い、標準白板に酸化マグネシウムを使用して、単色光に対する反射率を100 % Tとし、試料と交換して同様に測定し、—Log Tの値を算出して試料の白色度とする。例えば煮干鰯の油焼現象を認められざる製品に於ては、白色度0.400前後の値を示す。

III 実 験 成 績 並 に 考 察

煮干鰯等の如き乾製品の油焼の程度を測定する、一つの方法として、煮干鰯等の油焼現象によって生

成せられた赤褐色の物質等で着色せられた、肉の色調の濃淡の程度を測定することによって、油焼の程

度を判定する方法の可否並びに使用限界等を吟味するため、主要な事項と思考せらるゝ二、三の条件につき実験し、次の如き成績を得た。

白色度の測定は、島津製光電管比色計 AKA 3 型に同反射型粉末白色度測定附属装置を附設し使用した。標準白板は酸化マグネシウムを用い、KⅥフィルターを透過した光線に対する反射率を 100 % T とし、試料皿に試料粉末を入れ、硝子板で水平に覆い、標準白板と交換して比較測定した指示値を、 $-\text{Log T}$ に換算した値を其試料の白色度とした。(以下本方法で測定した場合は単に白色度測定と記載し、其 $-\text{Log T}$ の値を白色度と略記する)

1. 酸化酸含有量と白色度との関係

煮干鰯等の如き水産乾製品は、一般に油焼と称せられている現象を早し、此赤褐色の主要成分は、含有油脂等の化学変化等によって生成せられた。赤褐色の酸化酸が其大部分を占めていると考えられるの

で、上記白色度測定方法によって測定した白色度が、此赤褐色の酸化酸含有量に比例して、増減することが望ましいので、此関係を明らかにする一つの方法として、次の如き方法で試験した。

酸化鰯油より Fahrion 氏方法によって 酸化酸を分離して、純酒精、クロロホルムに可溶性の赤褐色の酸化酸を調製した。此酸化酸を酒精に溶解し、煮干鰯普通肉及び血合肉のエーテル脱脂粉末(80メッシュの篩を通過せしめたもの)等に添加して、酒精を揮散せしめ酸化酸で着色せしめた粉末を調製して、酸化酸で着色せざる同一粉末とを第1表に示した様な割合に混合したる後、其白色度を測定して第1表及び第1図(A)に示した。

又煮干鰯普通肉脱脂粉末(80メッシュの篩を通過せしめたもの)に酸化酸の一定量を酒精に溶解して添加し、酒精を揮散せしめて酸化酸で着色した粉末の白色度を測定して第1図(B)に示した。

Table 1. The relation between the degree of whiteness and the contents of oxidized acid
A : Coloured with oxidized acid.
B : Not coloured with oxidized acid.
1 : Ordinary muscle of boiled and dried mackerel.
2 : Proteins of ordinary muscle of mackerel.
3 : Extracted powder of dark-colored muscle of boiled and dried mackerel.

Rate of mixture		Degree of whiteness						
Kind of sample	A B	g. — 2.0	g. 0.2 1.8	g. 0.4 1.6	g. 0.6 1.4	g. 0.9 1.1	g. 1.3 0.7	g. 2.0 —
1		0.432	0.468	0.495	0.537	0.585	0.658	0.757
2		0.222	0.244	0.276	0.292	0.319	0.356	0.420
3		0.638	0.678	0.710	0.745	0.775	0.835	0.959

第1表、第1図(A)及び(B)に示す如く、煮干鰯普通肉、同蛋白、同脱脂血合肉或は煮干鰯普通肉を粉碎して、80メッシュの篩を通過せしめた粉末に酸化酸を添加した場合は、本測定方法によって測定した白色度は、酸化酸含有量に従って略比例して増減することを認めた。即ち上記白色度測定方法によって、一定の条件下に於て酸化酸含有量の多少を測定し得るものと考えられる。

2. 魚粉の粒子の大小による白色度の変化

煮干鰯等の乾製品の粉末試料を調製するに当り、

其粒子を大きくするときは、調製容易なるも均一性等を欠く恐れあるので、一定の大きさ以下の微細な粒子となすことが望ましい。

本測定方法に於ては、粉末試料の白色度を測定して、其色調の濃淡によって油焼の程度を判定するため、試料粉末の粒子の大小によって白色度に差異を生ずることは、望ましくあらざるため、此点を明らかにするため、次の如き方法で試験した。

煮干鰯、煮干鰯等、或は之等の普通肉、血合肉を試料とし、各々を粉碎し、20メッシュの篩を通過せしめて粉末試料を調製し、此粉末を80メッシュ、60

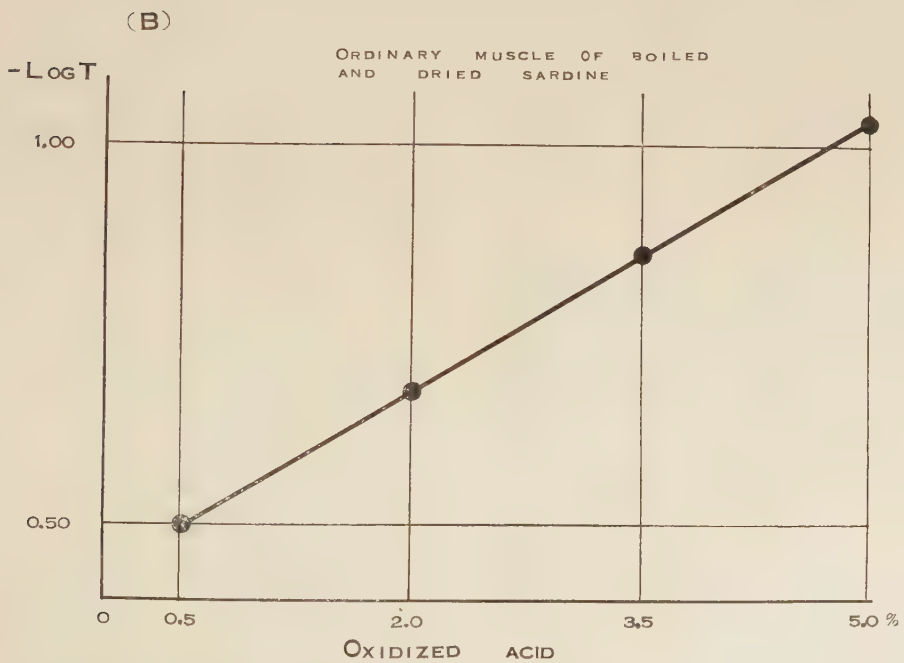
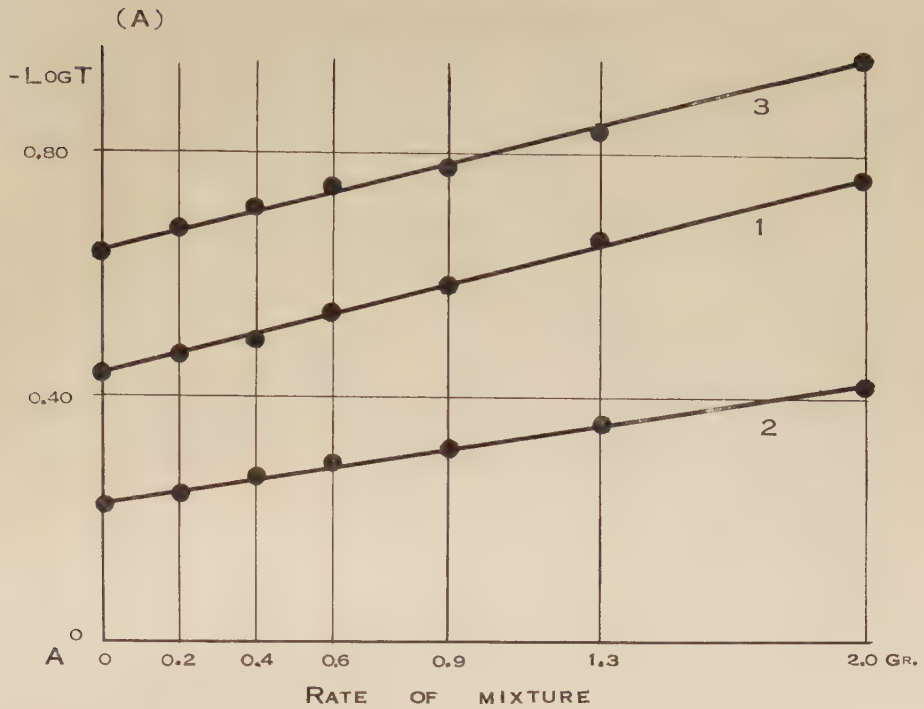


Fig. 1. The relation between the degree of whiteness and the contents of oxidized acid

- 1 : Ordinary muscle of boiled and dried mackerel.
- 2 : Proteins of ordinary muscle of mackerel.
- 3 : Extracted powder of dark-colored muscle of boiled and dried mackerel.

メッシュ、40メッシュの篩で順次篩別して4種類の粒子の大きさの異った粉末にわかち、各々の粉末の白色度を測定して其成績を第2表に示した。又之等の成績と比較するため、同一方法で白米粉末を調製して白色度を測定した。

又40メッシュ、60メッシュの篩で篩別して2種類の大小の粉末を調製して、其白色度を測定したる後、粉碎して80メッシュの篩を通過せしめたる後、其粉末の白色度を測定して、比較した、其成績を第3表に示した。

Table 2. The change in the degree of whiteness according to the size of the particle of the fish powder

A : Boiled and dried sardine.

B : Boiled and dried round herring.

C : Dried sardine.

D : Boiled and dried sardine with the head and intestines removed.

E : Boiled and dried sardine with the head, intestines, backbone, and fin removed.

F : Extracted powder of boiled and dried sardine.

G : Extracted powder of boiled and dried mackerel.

H : Ordinary muscle boiled and dried round herring.

I : Dark-colored muscle of boiled and dried round herring.

J : Ordinary muscle of boiled and dried mackerel.

K : Dark-colored muscle of boiled and dried mackerel.

L : Powder of hulled rice.

Size of powder Kind of sample	Degree of whiteness			
	80	79~60	59~40	39~20
A	0.602	0.769	0.824	1.046
B	1.097	1.155	1.222	1.301
C	—	0.959	1.000	1.126
D	0.619	0.769	0.796	1.046
E	0.585	0.745	0.854	1.000
F	0.495	0.537	0.568	0.602
G	0.911	0.959	1.000	1.046
H	0.585	0.602	0.745	—
I	1.000	1.126	1.222	—
J	0.481	0.568	0.658	—
K	0.824	1.046	1.126	—
L	0.108	0.125	0.137	0.167

第2表の成績に見る如く、粉末の粒子の異なるものが白色度最も高く、粒子が大きくなるに従って順次白色度を減らすことを示めた。又第3表の成績に見る如く、40メッシュ或は60メッシュの篩を通過した。粒子の大きい粉末を更に粉碎して、80メッシ

ュの篩を通過する粉末としたときの白色度の変化も亦第2表の成績と同様の傾向にあった。

上記の成績より考察するに、本測定方法に使用する粉末の粒子は一定の大きとすることが必要である。

Table 3. Change in the degree of whiteness when the powders which have passed through a 40—60 mesh sieve are so crushed as to pass through a 80 mesh sieve

A : Boiled and dried sardine with the head and intestines removed.
 B : Boiled and dried sardine with the head, intestines, backbone, and fin removed.
 C : Ordinary muscle of boiled and dried sardine.
 D,E : Extracted powder of boiled and dried sardine.
 F,G : Ordinary muscle of boiled and dried round herring.
 H,I : Dark-colored muscle of boiled and dried round herring.
 K,L : Ordinary muscle of boiled and dried mackerel.
 M,N : Dark-colored muscle of boiled and dried mackerel.

Kind of sample	Size of powder Meshes of sieves	Degree of whiteness		
		40~59	60~79	80
A			0.824	0.745
B		0.921		0.678
C		0.796		0.481
D			0.602	0.523
E		0.638		0.481
F		0.745		0.568
G			0.602	0.568
H		1.222		1.000
I			1.126	1.000
K			0.568	0.508
L		0.658		0.495
M			1.046	0.796
N		1.126		0.824

3. 粉末の調製方法による白色度の変化

煮干鰯等の白色度測定用粉末試料調製に当り、大型魚は、一尾で試料を採取し得るも、小型魚に於ては、数尾を必要とする。又試料を採取する部分によっても異なる。即ち魚体全部を取る場合は、骨、皮、内臓、肉等の粉碎の難易と、それ等の性状等の差異により、又肉部のみを採る場合は、普通肉と血合肉等の色調、性状等の差異によって白色度を異にし、之等の混合割合の一定したものを常に採取することとは、容易ならざるため、試料の均一性を欠く恐れがあるので粉末状態となし其白色度を測定する場合は、皮下の普通肉又は血合肉のみを採取して使用するのが適当と思考する。よって試料として普通肉或は血合肉を使用する場合、1尾或は数尾分又は一部分を試料として其全体を一定条件下の粉末に調製するか、

或は全体を粉碎し其内の一定条件下の粉末の一部分を採取して試料とするかは、粉末試料調製の上に難易を生ずると共に煮干鰯等の如き肉に於ては、其部分による組成の差異、特に油焼の如く一般に外部より変化を呈し、順次内部に移行する様な変化の程度を測定する場合には、必要な条件と考えられるので此点を明らかにするために次の様な方法で試験を試みた。

煮干鰯、煮干鯖を常法によって調製して、表皮を掻き取り、頭部、内臓、腹身、各鱗、脊骨等を切除したる後、肉の部分の普通肉と血合肉に分ちて試料とした。各々を粉碎して、先づ40メッシュの篩で篩別し、40メッシュの篩を通過した粉末を第一粉末とし、次に40メッシュの篩に残留した粉末を再び粉碎して、40メッシュの篩にて篩別して、通過した粉末を第二粉末とする。更に40メッシュの篩上に残留し

Table 4. Change in the degree of whiteness between the powder crushed in the beginning and that crushed in the end
Ordinary muscle of boiled and dried sardine

Order	First			Second			Third		
Meshes of sieves	40			40			40		
Yield (%)	52.6			30.0			17.4		
Degree of whiteness	0.420			0.409			0.377		
Meshes of sieves	80	79~60	59~40	80	79~60	59~40	80	79~60	59~40
Yield (%)	64.8	13.5	21.7	51.0	13.4	35.6	56.6	9.6	33.8
Degree of whiteness	0.409	0.508	0.537	0.398	0.481	0.508	0.377	0.468	0.508

Dark-colored muscle of boiled and dried sardine

Order	First			Second		
Meshes of sieves	40			40		
Yield (%)	53.4			46.6		
Degree of whiteness	0.721			0.678		
Meshes of sieves	80	79~60	59~40	80	79~60	59~40
Yield (%)	53.7	18.7	27.6	47.8	20.8	31.4
Degree of whiteness	0.619	0.824	0.921	0.602	0.796	0.921

Ordinary muscle of boiled and dried mackerel

Order	First			Second			Third		
Meshes of sieves	40			40			40		
Yield (%)	39.9			25.1			33.0		
Degree of whiteness	0.508			0.495			0.432		
Meshes of sieves	80	79~60	59~40	80	79~60	59~40	80	79~60	59~40
Yield (%)	55.4	12.8	31.8	42.7	9.9	47.4	37.9	9.9	52.2
Degree of whiteness	0.468	0.602	0.699	0.398	0.602	0.678	0.366	0.553	0.678

Dark-colored muscle of boiled and dried mackerel

Order	First			Second			Third		
Meshes of sieves	40			40			40		
Yield (%)	51.0			45.1			3.9		
Degree of whiteness	0.769			0.796			0.568		
Meshes of sieves	80	79~60	59~40	80	79~60	59~40	80	79~60	59~40
Yield (%)	52.6	17.8	29.6	61.9	1.2	36.9	85.7	—	14.3
Degree of whiteness	0.745	0.921	1.000	0.796	—	1.023	0.658	—	—

た粉末を粉碎して、40メッシュの篩を通過せしめて第三粉末とした。又血合肉の場合には、同一方法に第一粉末と第二粉末との二種類にした。之等第一粉末、第二粉末、第三粉末の各々について白色度を測定し比較した。次に之等各々の粉末を80メッシュ、60メッシュの篩で篩別して、各々3種類の粉末を調製して、其白色度を測定した。粉末の粒子の大小の割合は、試料の乾燥状態、性状、粉碎方法等によって異なるも一例として、煮干鰯、煮干鯖の普通肉及び血合肉について、収量の割合と白色度を測定した成績を第4表に示した。

本試料の組成分は次の様であった。

種類	区分	揮発分	粗蛋白	粗脂肪	粗灰分
		%	%	%	%
煮干鰯	普通肉	17.95	71.16	6.52	4.37
	血合肉	14.39	71.38	9.25	4.98
煮干鯖	普通肉	11.02	81.17	3.55	4.26
	血合肉	10.72	76.87	8.32	4.09

第4表に示す如く普通肉の第一粉末乃至第三粉末或は血合肉の第一粉末及び第二粉末の白色度は、共に始めより順次後に粉碎せられた粉末が白色度を増加した。又各々の粉末を80メッシュ、60メッシュの篩で篩別して、粒子の大きさを大、中、小或は大、小に区分するときは、粒子の大なるもの程白色度が低下して、之等の混合粉末の白色度との間には、相当の差を認めた。此現象には粒子の大、小による白色度の差は、勿論あるも油焼現象等の変化が肉の表面より順次内部に進行し、且つ油焼等の変化を受けた部分が粉化し易くなったために起るのではないかと考えられる。又油脂の含有量或は乾燥度等も亦影響するものと思ふ。依つて白色度測定用粉末を調製する場合は、常に一尾或は数尾の普通肉、又は一定部分の一定量を採取して、其全体を一定の大きさの粉末（40メッシュの篩を通過する程度の粉末を調

製することは、容易で且つ適當なるも、煮干鰯等の粉末試料を調製する場合、最初の粉碎より大、小の粒子の粉末を生じ、例えば40メッシュの篩を通過し60メッシュの篩を通過せざる粉末に全体を粉碎することは、容易ならざるため出来得るだけ同一大さの粒子に粉碎することが必要であるため、80メッシュ以上の篩を通過する粉末を調製することが適當と考えられる。）となすことが本測定方法に必要な条件と思考する。

4. 白色度とメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液に溶出せらるゝ呈色物質の濃度との関係

前述記載の方法による白色度が煮干鰯等の油焼の程度を示すものとすれば、先に著者の一人が発表したメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液に溶出せらるゝ呈色物質の濃度は、共に油焼の程度を示すこととなるので、各々の数値は異なるも平衡して増減するものと考えられるので、此関係を明らかにするため次の如き方法で試験した。

煮干鰯及び煮干鯖の普通肉、血合肉を粉碎し80メッシュの篩を通過せしめて数種の油焼の程度の異った試料を調製して、白色度を測定し、次にメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液に溶出せらるゝ呈色物質の濃度を著者の一人の発表した方法（粉末試料 0.50g. を試験管にとり、 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.2g. を添加し、メチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液10ccを注加して、良く振盪し、呈色物質を溶出せしめ、遠心分離して透明な着色溶液を光電管比色計を用い、Sフイルター43で液槽の厚さ10mmのものを使用して蒸留水を標準溶液として、其溶液の呈色物質の濃度を測定して其値を色度とした。以下本測定値を単に色度と記載する）で測定して其成績を第5表に示した。

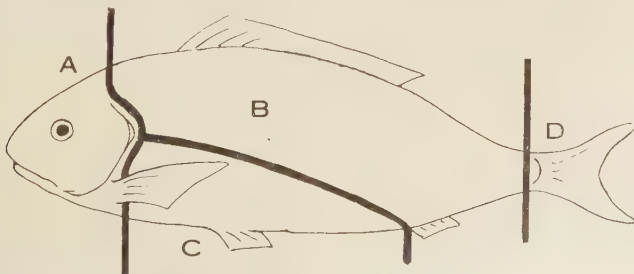


Fig. 2. Anatomical position of boiled and dried sardine.

Table 5. The relation between the degree of whiteness and the optical density of the dissobuble coloring matter in the methylalcohol-benzol azeotropic solution

Samples A,B,C,D,E,F,G,H and I show different discolorations of oily fishes.
Boiled and dried mackerel

Kind of sample		Degree of whiteness	Optical density
Ordinary muscle	A	0.468	0.086
	B	0.398	0.055
	C	0.366	0.036
	D	0.420	0.071
	E	0.420	0.071
	F	0.398	0.055
	G	0.366	0.051
	H	0.356	0.041
Dark-colored muscle	A	0.745	0.347
	B	0.796	0.388
	C	0.602	0.356
	D	0.619	0.409
	E	0.585	0.432

Boiled and dried sardine

Kind of sample		Degree of whiteness	Optical density
Ordinary muscle	A	0.456	0.096
	B	0.398	0.076
	C	0.377	0.065
	D	0.432	0.096
	E	0.409	0.081
	F	0.398	0.065
	G	0.366	0.065
	H	0.347	0.055
	I	0.347	0.051
Dark-colored muscle	A	0.619	0.236
	B	0.602	0.259
	C	0.602	0.284
	D	0.568	0.301
	E	0.585	0.347

第5表の成績に見る如く煮干鰯、煮干鰯の普通肉の場合は、白色度とメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液に溶出せらるゝ呈色物質の濃度とは、平衡して増減するも之等の肉の血合肉の場合は、平

衡して増減しなかつた。此結果より考察するに白色度測定用試料は、血合肉を使用せず普通肉を使用することが適當であると考えられる。

又白色度と色度との関係を知るため真鰯の頭、内

臓を除去し、常法によって煮干しにして煮干を乾燥し、第6表に示す期間室内に貯蔵して、表皮（第2図のB部分の表皮）、普通肉（第2図のB部分の普通肉）、血合肉（第2図のB部分の血合肉）、及び他の部分（脊骨、脊鱗、腹身、尾鱗、等）に区分して之等の普通肉及び血合肉は、各々粉碎し80メッシュの篩を通過せしめて試料とし、白色度及び色度を測定し、其成績を第6表に示した。各部分の収量は採集方法等によって差異を生ずるも、本試験の場

合の各部分の収量は次の様であった。

貯蔵日数	0	6	18
	%	%	%
表 皮	3.8	3.8	4.3
普 通 肉	55.0	55.7	63.8
血 合 肉	19.5	19.1	16.2
其他の部分	21.7	21.4	15.7

又其組成成分を常法によって測定せるに次の様であった。

貯 蔵 日 数	0			6			18		
	揮発分	粗脂肪	粗灰分	揮発分	粗脂肪	粗灰分	揮発分	粗脂肪	粗灰分
表 皮	—	16.74	—	—	27.39	—	—	36.92	—
普 通 肉	13.57	4.98	3.86	12.95	8.64	3.99	14.59	11.88	—
血 合 肉	10.96	13.56	4.05	10.76	17.11	—	11.72	26.81	3.57

Table 6. The relation, in the course of storage between the degree of whiteness and the optical density of the dissoluble coloring matter in the methyl-alcohol-benzol azeotropic solution

Boiled and dried sardine, at 20°C

		Days	0	6	18
		Kind of muscle			
Degree of whiteness	Ordinary muscle		0.337	0.377	0.468
	Dark-colored muscle		0.638	0.658	0.745
Optical density	Scarf-skin		0.310	0.444	0.699
	Ordinary muscle		0.041	0.060	0.113
	Dark-colored muscle		0.236	0.301	0.356

第6表に見る如く貯蔵期間の経過に従って白色度並に色度を増加し、増加の程度は幾分か異なるも色度と白色度とは、平衡して変化し第5表の成績と同一結果であった。又表皮の部分の色度の増加の割合が甚しく白色度測定用とはならざるも色度による油焼測定方法の試料としては、採集方法を一定にするときは適当な部分と思せらるゝ。

5. 水分の増減による白色度の変化

煮干鰯等の粉末の水分含有量を変化せしめた場合、白色度に如何なる影響を及ぼすかを明らかにするため、80メッシュの篩を通過せしめた煮干鰯等の乾燥の粉末試料を調製し、水分5%、10%、15%、20%

となる様蒸留水を添加した粉末を調製し、蒸留水を添加せざる粉末につき、各々白色度を測定し、其成績を第7表に示した。

第7表の成績に見る如く80メッシュの篩を通過した煮干鰯、血合肉粉末等は、蒸留水を5%乃至15%添加すると添加量の増加に従って其白色度を低下する傾向にあるも、うるめいわし煮干普通肉の場合は蒸留水5%乃至20%添加に於て、殆んど白色度の変化を認められなかった。又うるめいわし煮干普通肉の40メッシュの篩を通過した粒子の大きい粉末は白色度を減少せしめた。之等の成績を総合し考察するに、白色度測定用粉末等は、出来りだけ水分を増減せざる様処理する必要があると考えられる。

Table 7. Change in the degree of whiteness by the increase and decrease of moisture

- A : Ordinary muscle of boiled and dried round herring which have passed through a 80 mesh sieve.
- B : Ordinary muscle of boiled and dried round herring which have passed through a 40 mesh sieve.
- C : Dark-colored muscle of boiled and dried round herring which have passed through a 80 mesh sieve.
- D : Boiled and dried sardine which have passed through a 80 mesh sieve.
- E : Extracted powder of boiled and dried mackerel which have passed through a 80 mesh sieve.
- F : Proteins of ordinary muscle of mackerel.

Added water % Kind of sample	Degree of whiteness				
	0	5	10	15	20
A	0.769	0.745	0.769	0.769	0.769
B	0.783	0.768	0.745	0.745	0.745
C	1.000	1.023	1.000	1.023	1.046
D	0.658	0.699	0.745	0.745	—
E	0.921	0.886	0.959	1.097	—
F	0.187	0.201	0.222	0.244	—

6. 魚粉に無機化合物等を添加したときの白色度の変化

煮干鰯等の粉末試料の白色度を測定する場合、標準として酸化マグネシウム板を使用するときは、油焼せざる普通肉の粉末試料に於ても比較的白色度低く、光電管比色計の構造上白色度の精密度を低下せしむる傾向にあるため、白色の無機化合物等を混和し、白色度を比較的高くせしめて、此精密度の低下を僅少ならしめたならば、好都合ではないかと考え、数種の無機化合物等の白色度の変化を検討すると共に之等無機化合物等を添加せられたものが、之等の粒子の大、小或は他の性状によって均一に混合せられず、其白色度が試料の量に比例して増減せられない場合が存在することが考えられるので、かかる現象を呈する場合、本測定方法に於ては、無機化合物等を混合し測定することは、望ましくからざるため、此点を明らかにするため次の如き方法で試験した。

MgSO₄H₂O, タルク, Al₂O₃, MgO, CaSO₄,

酸性白土, 石英砂, 炭酸石灰, 白米粉末 (80メッシュの篩を通過せしめたもの) の各々に煮干鰯普通肉粉末 (80メッシュの篩を通過せしめたもの) を第8表に記載した割合に混和して、各々の混合粉末の白色度を測定し其成績を第8表に示した。

第8表の成績に見る如く酸性白土, Al₂O₃, 石英砂の粉末は、煮干鰯普通肉粉末との混合割合に比例して白色度を増減するも、其他の化合物の混合粉末は、本実験の範囲内に於ては、混合割合に比例して変化せず、之等の化合物は、単独混合物として使用せられず、本法の試料調製用化合物としては、不適当と思ふ。

7. 室温貯蔵による白色度の変化

煮干鰯等の試料を粉碎し、80メッシュの篩を通過せしめた粉末を常温に貯蔵した場合、急激に白色度を変化することは、本測定方法にては好ましくからざるため、室温に貯蔵せる場合の白色度の変化の状態を知るため次の様な方法で試みた。

煮干鰯の普通肉を採取し、粉碎して、80メッシュ

Table 8. Change in the degree of whiteness by the admixture of inorganic compound

A : Powder of ordinary muscle of boiled and dried sardine.

Kind of sample B	Rate of mixture Sample A " B	Degree of whiteness					
		g. — 5.0	g. 0.5 4.5	g. 1.0 4.0	g. 1.5 3.5	g. 3.0 2.0	g. 5.0 —
MgSO ₄ H ₂ O		0	0.167	0.259	0.328	0.537	0.940
Talc		0.076	0.187	0.244	0.292	0.508	0.940
Al ₂ O ₃		0.051	0.149	0.201	0.259	0.508	0.940
MgO		0.009	0.060	0.119	0.161	0.347	0.940
CaSO ₄		0.096	0.143	0.207	0.259	0.481	0.940
CaCO ₃		0.027	0.125	0.174	0.222	0.420	0.940
Fuller's earth		0.194	0.259	0.301	0.388	0.585	0.940
Quartz sandstone		0.131	0.201	0.268	0.337	0.537	0.940
Powder of hulled rice		0.103	0.328	0.444	0.523	0.721	0.921

の篩を通過せしめた粉末を調製し、広口罎に一定量を入れ密栓し、室内に第9表に示す如き期間貯蔵し其間の白色度の変化を測定し其成績を第9表に示した。

本試料の組成分は次の様であった。

	揮発分	粗脂肪	粗灰分
A	15.34%	10.26%	3.69%
B	14.18	4.74	5.20
C	11.47	12.98	3.78

第9表に見る如く揮発分14.18%粗脂肪4.74%のものは殆んど白色度の変化を本試験期間中認めなかったが、揮発分15.34%粗脂肪10.26%のものは、順次白色度を減少するも1日以内の貯蔵に於ては、殆んど白色度を変化せざるものと認めて可ならん。要するに調製せられた粉末は、可及的迅速に測定することが必要であると思考する。

Table 9. Changes in the degree of whiteness when stored at room temperature
Samples A, B and C show different compositions of the ordinary muscle of boiled and dried mackerel.

Kind of sample	Days	Degree of whiteness					
		0	7	11	15	20	24
A		0.109	0.420	0.420	0.432	0.444	0.450
B		0.347	0.347	0.347	0.342	0.347	0.352
C		0.426	0.444	0.468	0.481	0.523	0.585

IV 総

括

前述記載の簡易油焼測定方法の可否を吟味するため、本法実施に当り必要な条件と思考せらるゝ、二、

三の性状につき試験し、本研究の範囲内に於て、次の如き諸点を明らかにし、本簡易測定方法が一定案

件下に於て使用し得ることを認めた。

1 煮干鰯等の粉末は、其粒子の大小によってKⅥフィルターを透過した光線の反射率を異にするも同一粉末に於ては、粒子の大なるものが小なるものよりも白色度が低い。

2 煮干鰯等の普通肉の一定の大きさの粒子の粉末は、KⅥフィルターを透過した光線で測定した白色

度とメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液に溶出せられた呈色物質の色調の濃度をSフィルター43を透過した光線で測定した値との間には本試験の範囲内に於て略比例して増減する。

3 煮干鰯等の普通肉の一定の大きさの粒子の粉末を赤褐色の酸化酸で着色した場合其白色度は略酸化酸の含有量に比例して増減する。

文

献

- 1) 増田与：西水研報告，12. (1957)

魚類の筋肉組織に於ける「マロン」酸分解酵素
の機能に関する生化学的研究

山田紀作, 鈴木たね子, 田中瑞穂

Biochemical Studies
on the Role of Malonate Decomposing Enzyme in Fish Muscular Tissue

by

Kisaku YAMADA, Taneko SUZUKI and Mizuho TANAKA

目 次

	頁
Résumé.....	31
Experimental.....	32
緒 言.....	36
実 験	
1. 酵素標品の分離とその性能の判定.....	35
2. 酵素作用により生成した醋酸の検出.....	37
3. 組織とその部位による酵素能の差異.....	38
4. 酵素能の季節的消長.....	38
5. 透析による酵素作用の示現.....	39
6. 酵素抑制物質の抽出.....	39
7. 魚類筋肉組織中の蓂發分解酵素の発見.....	41
8. マロン酸分解酵素と蓂發分解酵素との性状の差異.....	41
9. 筋組織 <i>Brei</i> による琥珀酸からの蓂發の生成.....	42
10. 組織呼吸に及ぼす有機酸の影響.....	43
11. 枸橼酸含有量とマロン酸分解酵素能との相関的關係.....	44
12. 生態の変化に照応した酵素作用の転換.....	45
考 察.....	48
結 語.....	50
要 約.....	50
文 献.....	51

Biochemical Studies on the Role of Malonate Decomposing Enzyme in Fish
Muscular Tissue.

Kisaku YAMADA, Taneko SUZUKI and Mizuho TANAKA

Résumé

Since the authors reported that the malonate decomposing enzyme was found in fish skeletal muscle, Wolfe, Ivler and Rittenberg observed malonate decarboxylation with dry cells and cell free preparations of *Pseudomonas fluorescens*.

Formerly, Lineweaver found the carbon dioxide evolution and acetate formation from malonate by cell suspension of azotobacter. Later Karlsson confirmed it and denoted that the initial attack on malonate was dependent upon an oxidation. Recently, Hayaishi showed that CoA_1 and ATP were concerned in malonate decarboxylation.

While all the reports above mentioned were the studies on the metabolism of bacteria, those of multicellular organisms, especially fish or other aquatic animals were but few. Yet, the presence of malonate decomposing enzyme in fish skeletal muscle and in runners expressed sap of certain leguminose suggested that it might play an important role in the terminal respiration of these tissues.

During the successive studies on this enzyme, the authors recently found the following new facts.

First, it should be noted that the activity of malonate decomposing enzyme could be hindered by some powerful inhibitor which was contained in the aqueous extract of fish skeletal muscle.

In summer when the feeding migration of fish was very active and the muscular

tissue was under energetic state, the malonate decomposing enzyme would be entirely out of sight, owing to the presence of some powerful inhibitor. However, late in autumn when the recreative reaction in fish body became lively and the muscular tissue was rather under rested state this enzyme activity would rapidly come to appear in a close up, with fading away of the above mentioned inhibitor.

Secondly, it should also be remembered that close interrelationship was found between the activity of malonate decomposing enzyme and the content of citric acid, as one of the typical components of Krebs cycle in terminal respiration.

The low content of this acid at the active growing stage of fish body could suggest that it might chiefly be consumed as an ingredient for the formation of α -ketoglutaric acid known as an indispensable component in transamination for the synthesis of protids, as structure producing substances.

While, on the contrary, at the restoring stage developed with the rapid lowering of the water temperature the large accumulation of citric acid might be metabolized on the different course for the restoration of energy producers, such as lipids or glucids. Just at this period, the malonate decomposing enzyme would suddenly become so active that the acetate formed by this enzyme action could

distinctly be detected. It might easily be supposed that the excess citric acid in the muscular tissue under such state as rather indifferent to oxidative energy production would be decomposed to malonate in a certain form of fermentation.

Thirdly, it should be cited that oxalate might be a dominant intermediate in succinate metabolism of fish muscular tissue upon a dynamic phase.

While the malonate decomposing activity of the crude enzyme solution prepared in summer looked quite faint, oxalate decomposing one of the same sample was found remarkably strong. But this activity was scarcely observed in the muscular tissue upon a non-dynamic or potential phase late in autumn.

Further, judging from the experimental result of oxalate formation from succinate *in vitro* by fish muscular tissue *brei*, the succinate would be attacked by some decomposing enzyme other than by ordinary succinicdehydrogenase whose activity would supposedly inhibited by

the presence of malonate in this period.

Now, taking a general view of the above stated facts, it could readily be noticed that the enzyme activity in fish skeletal muscle would be surprisingly subject to the seasonal transitions.

Moreover, the various kinds of unknown enzymes and inhibitors might be supposed to work in cooperation or in counteraction in a living muscular tissue. However, they would naturally be harmonized corresponding to the oecological stage of fish which could so sensitively adapt to environmental variations.

In such a sense, the further studies on the malonate decomposing enzyme and its related substances may serve to solve some of mysterious questions in fish physiology. Especially, the before mentioned enzyme inhibitor would be a promising subject of study just now. And so would be the case with succinic acid decomposing enzyme which would be supposed to exist in fish muscular tissue from the below described experimental results.

Experimental

I Separation and Estimation of enzyme activity.

The crude enzyme was prepared from living and refrigerated muscular tissue extract by treating with tenfold volume of acetone or by adsorption with $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

The enzyme activity was estimated by measuring CO_2 output with Warburg's manometers.

The one of the preparations from living carp skeletal muscle is shown in the table 1 and the other from refrigerated whale muscle is shown in the table 2.

While the above used samples were obtained in dry state by acetone treatment and could be kept in a desicator for long days, those preparations used in the following experiments were the enzyme solutions eluted from adsorption.

The ratio of CO_2 output measured to that calculated was 62.5%, as shown in the table 3.

II Detection of acetate formed from malonate by the enzyme.

The enzyme used in this experiment was newly prepared from the muscular tissue of

Nibea nibe , , a kind of bottom fish. 200g of homogenized muscular tissue was extracted with pH 7.0 phosphate buffer, and after the ordinary treatment by adsorption and elution, 150cc of pH 7.2 phosphate buffer eluate was dialysed for 24 hours. An aliquote part of it was mixed with malonate solution and kept at 30°C for ten minutes. The mixtures were deproteinized with metaphosphoric acid and steamdistilled. The distillate was extracted with ether. After evaporating off the ether, the residue was esterified. The ethylester prepared was heated for ten minutes with 70mg of hydroxylamine and excess KOH added. The insoluble matter being discarded, the solution was concentrated and acidified with alcoholic hydrochloric acid. This was analysed by paper partition chromatography and Rf value of hydroxamate derivative in N-butanol, ethanol and water mixture was estimated. Acetic acid was clearly detected, as shown in the table 4.

III Difference of the enzyme activity in the kinds of tissues and regions of fish body.

Towards the end of October, taking Albacore (*Germo germo*) as the material for study, the activities of this enzyme in some kinds of tissues and regions of the fish body were estimated in the same manner as before described. As shown in the table 5, it was observed that the enzyme activities of the dorsal and caudal skeletal muscle were the strongest, and it should be noticeable that the black muscle was ranked next.

IV Seasonal change of the enzyme activity.

The enzyme activity change throughout the year was investigated, taking the muscular tissues of living carps as research materials. As shown in the table 6, the activity of this enzyme was very weak or scarcely found in summer when the water temperature

would be high, while it became rapidly strong late in autumn when the water temperature showed a marked fall. The same tendency was also observed in other kinds of marine fish, as stated later.

V Revelation of enzyme activity by dialysis.

In autumn, when the enzyme activity was observed strong, the crude enzyme solution was prepared from living carp muscle by the ordinary adsorption method and dialysed against running water for twenty hours. The enzyme activity was estimated in the same manner as described before. The manometer cup contents were shown in the table 7. As shown in the fig 1, no clear difference was observed between dialysed enzyme and undialysed one.

While, in spring of the next year, the result of the same experiment showed a great difference between the two mentioned before. It was distinctly shown in the fig. 2. It was rather unexpected that the enzyme activity was largely enhanced by dialysis. Therefore, it was no wonder that the extract of muscular tissue should contain some powerful inhibitor which could be removed by dialysis.

VI Extraction of the enzyme inhibitor from muscular tissue.

Boiled water extract was prepared from the muscular tissue of living carp in summer when this enzyme activity would be veiled but remarkably reveal itself after dialysis. Homogenized tissue was extracted with an equal volume of distilled water and filtrated with gauze. The filtrate was heated at 100°C for few minutes and centrifuged. The precipitate was discarded and clear solution obtained was used in the following experiments. The enzyme was prepared from the same muscular tissue by the ordinary adsorption method and dialysed for twenty four hours. The activity was estimated in

the same way as before. The contents of the manometer cups were shown in the table. 8. As the estimated result of CO_2 output was shown in the fig. 3, it was distinctly observed that the muscular tissue extract would contain some powerful inhibitor. In order to look into the nature of this substance, it was further studied in the following experiment. The water extract of the muscular tissue of a living carp was newly prepared and it was divided into three fractions.

(1) The first part was dialysed for twenty four hours after being boiled and clarified by centrifugation.

(2) The second part remained undialysed after being boiled and clarified by centrifugation.

(3) The third part was precipitated by the addition of its twice volume of acetone.

After filtration the dried precipitate was extracted with water and heated for a few minutes at 100°C . In the presence of each fraction added, the enzyme activity was estimated. As shown in the table 9, this unknown inhibitor was an acetone soluble matter and not protein. Further late in autumn, when this enzyme activity looked very strong, the inhibitory power of muscular tissue extract was estimated. As shown in the fig. 4, it was observed rather weak. Judging from this result, the inhibitory power would change with seasonal transitions.

VII Finding of oxalate decomposing enzyme.

It was recently found that the crude enzyme prepared in the same way as before from carp muscular tissue in summer had the strong power to decompose oxalate, as shown in the fig. 5. The method of estimation was quite alike to that of malonate decomposing enzyme. Beyond fresh water fish, both malonate decomposing enzyme and oxalate decomposing one were found in the muscular tissues of various marine animals, as shown in the table 10. Generally speaking,

in summer oxalate decomposing enzyme activity appeared very strong, while malonate decomposing one looked very weak. As the only exception, oyster adductor muscle might be an interesting topic, being observed from the view point of oecology.

VIII Difference between malonate decomposing enzyme and oxalate decomposing enzyme.

Next, the oxalate decomposing enzyme was different from the malonate decomposing one in respect to optimum pH and temperature, as shown in the table 11 and 12. The optimum pH of the former was ca. 4.0 and that of the latter was ca. 5.0. The former was destroyed at 60°C and the latter was done at 85°C .

IX Oxalate formation from succinate by muscular tissue *brei*.

With the object of inquiring into the course of oxalate formation in fish muscular tissues the several kinds of organic acids, especially those of which would be intimately related to terminal respiration were taken as substrates. Each 50mg of acid ca salt was added to 200cc 1/15 M. phosphate buffer extract, prepared from each 100g meat of living marine fish (*Oplegnathus fasciatus*), refrigerated immediately after beheading. Being kept in test flasks at 30°C for twenty minutes, the mixtures were deproteinized with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Acetic acid soluble salts being discarded, Ca oxalate was decomposed with N. H_2SO_4 . Oxalic acid was colorimetrically determined by adding 0.05% indole solution in conc. H_2SO_4 , according to the method of J. Bergerman et al. Absorption spectra of coloured compound produced by reaction between indole and oxalic acid as well as its ca salt were shown in the fig. 6. As shown in the table 13, succinate was observed as the most prominent substrate and acetate came after next. Oxalacetate which had been regarded as one of the leading substrates in the oxalate form-

ation by microorganismus unexpectedly had no bearing on this case. Fumarate, malate or citrate were also observed to be dissociated from the oxalate formation in fish muscular tissue.

X Effect of some organic acids on terminal respiration.

In presence of each organic acid, the oxygen uptake of the tissue suspension prepared from living carp muscular tissue was measured with Warburg's manometers. Citrate was observed to accelerate the terminal respiration, while fumarate was scarcely found to do so, as shown in the fig. 7. It was noticeable that in the presence of succinate, the oxygen uptake at first was rather negative but in the elaption of short time rapid uptake was observed. Supposedly it might be due to the succinate decomposition, followed by oxidation.

XI The interrelationship between citric acid content and malonate decomposing enzyme activity.

Atter being deproteinized with trichloroacetic acid the citric acid in the aqueous extract of fish muscular tissues was determined, according to the method of Pucher. The interrelationship between the citric acid content and the malonate decomposing enzyme activity in carp muscular tissue was shown in the fig. 8. In midsummer, the acid was found in the lowest degree and the enzyme activity was scarcely observed, while late in autumn the acid content attained the highest and the enzyme also revealed the strongest activity. In case of Japanese sardine (*Sardinia melanosticta*), too, the same relation was observed as shown in the table 14 and the fig. 8.

XII The mutation of the enzyme activity in response to the variations of oecological stage.

First, taking Japanese sardine (*Sardinia melanosticta*) and round herring (*Etrumens micropus*) as typical examples of pelagic fish, the mutation of the malonate decomposing enzyme activituy in muscular tissue was investigated throughout the year. As the results were shown in the fig. 9, in summer when the feeding migrations were very active with the rapid growth of fish bodies, the activity of this enzyme looked very weak, while from late autumn to winter when these fish would submerge into underlayers in response to the gradual lowering of the water temperature, the same enzyme activity became strikingly raised, followed with the marked increase of adipose, which was formerly reported by one of the authors. Next, taking two kinds of bottom fish, *Nibea nibe* and *Taius tumifrons*, the same investigations were performed. As the results were shown in the fig. 10, it was found that the period during which this enzyme activity was conspicuously hindered looked rather short in comparison with that of pelagic fish. It might supposedly be attributed to the specific character of these kinds of fish which would inhabit in the deep layers for the most art of the year. Lastly, the estimation results of the same enzyme activity in the tissues of various fish, shell-fish and other animals were shown in the table 15. Now, the seasonal change of activity being set aside of the question, this enzyme might be an almost all pervading presence among aquatic animals. While, however, it had never been found in the tissues of common land animals. Such a difference might be derived from the speciality of the living environments.

緒 言

前に筆者等^{(1),(2)}が魚類の骨格筋中にマロン酸を分解する酵素の存在することを見出し、抽出分離した粗製酵素標品に関する研究結果を報告して以来、米国南カリフォルニア大学の Wolfe, Ivler, 及 Rittenberg^{(3),(4)} 等が *Pseudomas fluorescens* から乾燥細胞並に細胞無しの酵素標品を作って同酵素に関する研究を行った結果を報告している。細菌に関するものでは古くから den Dooren de Jong⁽⁵⁾ その他の人々の^{(6),(7)} マロン酸分解に関する研究があるが、Lineweaver⁽⁹⁾ はアゾトバクターの細胞懸濁物でマロン酸から炭酸瓦斯と醋酸が出来ることを報告しており、Karlsson⁽¹⁰⁾ は同様なことを確認し、更にその分解につき最初は酸化によることを述べている。近時では早石⁽¹¹⁾がマロン酸の脱炭酸には CoA_1 と ATP とが必要であることを述べてい

る。以上は何れも微生物に関するものであって多細胞の生物に関するものは Bentley⁽¹²⁾が或種の豆科植物の繊維枝の搾汁中に同酵素の存在していることを報告している以外には見当たらない。

動物体の筋組織ではマロン酸が terminal respirationの阻害剤として作用することは幾多の研究者により報告されているので、筆者等も最初はその意味で、魚類筋組織に於ける呼吸作用の実験に使用したのであるが、意外にも多量の炭酸瓦斯の発生を認めたので、同酵素の存在することを見出した次第である。その後同酵素の性状について研究を続行したところ、是に関連して以下に記するような諸種の新しいことが判明したので、次は是等に関して述べることにする。

実 験

1. 酵素標品の分離とその性能の判定

生鮮な魚類の筋組織を断頭直後採取して、電気冷蔵庫内の氷結槽内に入れ凍結した後、その一定量に倍量の蒸溜水を加えて磨砕し、布で予め濾した後、更に遠心分離して沈澱物を除き、是に約10倍量のアセトンを加えて沈澱させ、遠心分離した沈澱物を少量のエーテルで洗い、アセトン、エーテルをすっか

り除去してからデシケーター中に入れて乾燥貯藏した。その性能の判定は Warburg の検圧計により酵素作用の結果発生した CO_2 の量を測定する方法に依った。

今生きた鯉の筋組織を材料として前記の調製法により得た酵素標品を使って実験した結果は第1表に示すとおりであって明らかに本酵素作用の存在することが認められた。尚其場合厚片魚肉40gより約1%の粗酵素調製物が得られ、是を pH 6.2 の phosphate buffer 5 ml で溶出し、その中の一部を検圧計に入れて測定を行った。

次に魚類以外の水産動物として偶々南氷洋で捕獲され、その直後冷凍して内地に持帰った抹香鯨の凍結肉を入手したので、前記と同様な試験を行ったところ第2表に示すような結果を得たので、此調製物にも本酵素作用が認められ、比較的長期間冷凍された組織でも酵素能の残存することが判った。尚此場合凍結肉約180gからの抽出物を約5倍量のアセトンで沈澱させ粗製酵素標品約500mgを得た。是から蒸溜水10ccで溶出しその内の一部を試験に供した。

以上の実験は何れも初期のものであって、多くは水による浸出物を多量のアセトンによって沈澱させたものであるが、その後は主として $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ による吸着法で浸出液から分離し、更に此吸着物から

Table 1. Activity of enzyme precipitated with acetone from carp muscular tissue extract.

Minute	CO ₂ output (ml)	
	control	with malonate
0	0	0
10	0	21
20	-2	25
30	-2	20

Enzyme : 2ml of pH6.2 phosphate buffer solution, containing 120mg dry matter.
Substrate : 0.5ml/20 M malonate
Temperature : 20.5°C

Table 2. Activity of enzyme precipitated with acetone from whale muscular tissue extract.

Exp. No.	Mnute	CO ₂ output (ml)	
		control	with malonate
I	0	0	0
	5	3	17
	10	5	14
	15	8	14
II	0	0	0
	5	2	15
	10	3	12
	15	4	10

Enzyme : 3ml water solution, containing 150mg dry matter

Substrate : 0.5ml¹/20M.malonate

Temperature : 20.0°C

Table 3. Activity of enzyme solution separated from carp muscular tissue extract by $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ adsorption.

Minute	CO ₂ output (ml)	
	control	with malonate
0	0	0
3	6	120
5	6	135
10	2	140
15	2	140
20	2	140

Enzyme : 3ml of 100 ml pH7.2 phosphate buffer solution which was eluted from adsorbent and dialysed for 12 hours. 130g of living carp muscle was sliced and extracted with 260 ml pH 7.0 phosphate buffer, after refrigerated for 24 hours.

Substrate : 0.4 ml 1/40 M.malonate (equivalent to 1.04 mg malonic acid)

Temperature : 19.0°C

pH 7.2 の phosphate buffer によって溶出した粗製酵素標品を使用した。今生鰐の筋組織から此吸着法によって分離したものを12時間流水で透析した後原料としたものの酵素能判定の結果は第3表に示すように測定値の理論値に対する割合は63%であった。

2. 酵素作用により生成した醋酸の検出

本酵素の作用によってマロン酸が分解される場合 CO_2 の発生は認められたが、細菌の場合と同様に魚肉に於ても醋酸が生成するか否かは未だ不明であったので、次の実験を行った。

先づ試験用原料魚として今回は底魚類の一種である黒グチ (*Nibea nibe*) の筋肉を使用した。その約200gから抽出し是を $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 吸着法によって処理して後、吸着物から pH 7.2 の phosphate buffer で溶出した約 150 ml の溶液を約一昼夜透析し、是を試験に用いた。是から 50 ml を採り 100 mg のマロン酸を 10 ml の水に溶解した基質を加えて約10分間 30°C に於て作用させた後、対照区のものと共に夫々下記に記す方法によって醋酸の Hydroxamate 誘導体を作って分離し paper partition chromatography により醋酸の検出を行った。その結果は第4表に示すように酵素作用区分

Table 4. Detection of acetic acid by paper partition chromatography.

By ascending method		
	contents	Rf value of hydroxamate derivative in N.butanol, ethanol and water
A	50ml of enzyme solution + 10ml of malonate solution, (containing 100 mg malonic acid)	0.51—0.52
B	50 ml of enzyme solution + 10 ml distilled water	no spot
C	60 ml of malonate solution, (Containing 100 mg malonic acid)	no spot

Solvent N. Butanol 4 : ethanol 1.5 : Water 1

に於ては明かに醋酸のスポットが検出された。尚反応終了後試液はメタノールで抽出し、溶液を硫酸酸性にして蒸気蒸留し、溜出液を濃縮装置にてエーテル抽出を行い、エーテルを蒸出した後、エーテルエ

ステルとし、塩酸ヒドロキシルアミン 70mg を加え、更に過剰の苛性加里を加えてアルカリ性とし、10 分間加熱して反応させた後汙別した。汙液を蒸発濃縮してアルコール塩酸を滴下して微酸性とし、是を毛細管で汙紙原点に滴下し、上昇法によって展開した。溶媒は N ブタノール 4 : エタノール 1.5 : 水 1 の割合で混合したものを用いた。

3. 組織とその部位による酵素能の差異

本酵素作用が単に筋組織だけあるものか又その組織中でも体の部位によって差異があるか否かについて知る為次の実験を行った。此試験の目的には魚体の比較的大型のものが便宜なので 10 月下旬入手したビンチョウマダロ (*Germo germo Lacédède*) の

Table 5. Enzyme activity in fish tissues.

Tissue	Qco ₂
Dorsal skeletal muscle	2.9
Ventral skeletal muscle	1.5
Caudal skeletal muscle	2.1
Heart muscle	1.7
Back muscle	1.9
Liver	0.4

$$Q_{co_2} = \frac{CO_2 \text{ output (cmm)}}{\text{dry matter (mg)} \times \text{time (hr.)}}$$

Table 6. Seasonal variation of enzyme-activity.

No.	Exp.	date		Exp. Temp. °C	CO ₂ -output (cmm)
1	Oct.	7,	1949	20.3	70
2	"	8,	"	20.5	88
3	"	"	"	19.5	80
4	"	10,	"	21.4	58
5	Nov.	11,	"	15.5	2
6	"	"	"	20.3	0
7	"	14,	"	18.5	10
8	"	29,	"	20.5	16
9	"	30,	"	20.5	14
10	"	30,	"	20.5	10
11	Feb.	27,	1950	15.6	12
12	March	27,	"	15.4	13
13	April	5,	"	18.0	14
14	May	2,	"	22.0	8
15	"	8,	"	22.5	8
16	"	15,	"	21.5	2
17	"	24,	"	22.0	0
18	July	5,	"	25.6	0
19	Aug.	4,	"	28.0	0
20	"	7,	"	28.0	0
21	Sept.	2,	"	27.0	6
22	"	27,	"	23.0	14
23	Oct.	2,	"	21.5	30
24	"	3,	"	20.5	32
25	"	12,	"	22.3	48
26	"	13,	"	22.3	65

筋組織を使用した。各区分に分けて前記と同様な操作で粗酵素標品を分離し、1/20 M malonate を添加し、分解されて生ずる CO₂ の量を測定した。その結果は第 5 表に示すように本酵素の作用は主として筋組織に認められ、その中でも特に背部と尾部の骨格筋に強いことが認められた。

尙血合肉中に比較的強い作用が認められることは同組織が普通の骨格筋とは異なる性質のものである故に特に注意を要するものと考える。

4. 酵素能の季節的消長

本酵素に関する研究の初期のものは 1949 年秋に行ったものであって、特にその年の 10 月初旬には採取した鯉の筋組織中に著しく強い酵素能が認められたが、その後実験を進めている間に次第に変化し 11 月に入ってから急激に弱化したので、測定条件その他を変更してみたが何れも前月に認められたような明かな結果は得られなかった。然るにその翌年 5 月頃迄はあまり著しい変化は示さなかったが、下旬頃から 8 月末頃迄の期間は全然酵素作用を認められなくなつて了つた。その中に 9 月に入ってから次第に酵素能が再現し始め、その月の下旬頃から 10 月中は前年に於ける場合と同様に本酵素能が再盛の状態にあることが判つた。以上の実験結果は第 6 表に示し

であるように、毎年週期的に季節の移り変りによって本酵素能も変転しているものと考えらる。尙此場合殆んど常時試料を採取し得る便宜の為淡水魚の鯉を対象としたが、一般海産魚の場合には後述するように淡水魚と異って明らかな冬眠の現象が認められないので、この点に於てはかなり異なるもののように観察された。

5. 透析による酵素作用の示現

先づ酵素能の強い時期である9月に生鯉の筋肉を試料として、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ による吸着分離を行い、得たところの粗製酵素標品を約20時間流水で透析した後、その酵素能の測定を行った。検圧計のカップ内の処方第7表に示してあるが、pH 5.0 に於て

Table 7. Contents of Warburg's manometer cups.

1	pH 6.2 phosphate buffer 3ml
2	enzyme sol. 3ml 1/40 M. malonate 0.5 ml
3	dialysed enzyme sol. 3 ml 1/40 M. malonate 0.5 ml

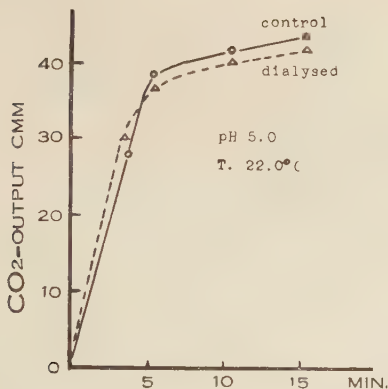


Fig. 1 Change of malonate decomposing enzyme activity by dialysis (in autumn).

測定した結果は第1図に示してあるように透析したものとししないものとの間にはあまり顕著な差は認められなかった。

次に酵素能の比較的弱い時期の鯉筋肉から調製した標品の酵素作用について調査する為3月に前記と

同様な試験を行ったところ、此場合には意外にも前記結果とは著しく異り、透析したものでは透析しないものよりも遙かに強いマロン酸分解能を示したので、何等かの本酵素作用の抑制物質が存在しているのではないかと推察された。尙以上の結果は第2図に示されてある。

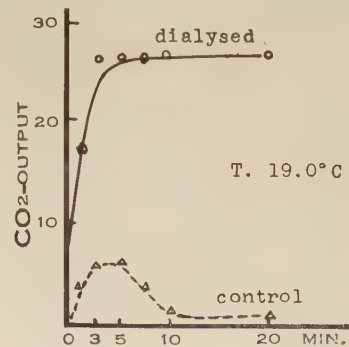


Fig. 2 Change of malonate decomposing enzyme activity by dialysis (in spring).

6. 酵素抑制物質の抽出

前記の結果から本酵素作用を抑制する物質が粗製酵素標品中に存在し、透析により分離される性質のものと認められたので、尙その本態を探るつもりで、次のような実験を行った。

酵素能の最弱い時期即8月の鯉を試料としてその筋肉から前記同様な分離法によって、粗酵素標品を調製し、pH 7.0 phosphate buffer の一定量に溶

Table 8. Contents of W. manometer cups.

1	dist. aqua 5.5 ml
2	enzyme 3 ml M/20 malonate 0.5 ml phosphate buffer 2 ml
3	enzyme 3 ml M/20 malonate 0.5 ml boiled extract of muscular tissue 2 ml
4	enzyme 3 ml phosphate buffer 2.5 ml
5	boiled extract of muscular tissue 2 ml M/20 malonate 0.5 ml phosphate buffer 3 ml

の代謝の様相も転移するので、恐らく代謝生産物中の或未知の因子が本酵素の作用に影響を及ぼしているのではないかと云う感が深い。但しその確認は尙今後の詳細な研究結果に俟たねばならない。

7. 魚類筋肉組織中の蓚酸分解酵素の発見

以上の実験の途上に於て、夏期の本酵素能の弱い場合の粗製酵素標品を使用して、実験を進めていた折、或必要上蓚酸を加えたところ甚強い同酸の分解能が存在することが発見された。第5図は鯉筋組織からの粗酵素標品を使って試験を行った結果を示したものであって、蓚酸の分解能があることは明らかである。尙測定法は基質を異にするだけで、その他の条件は略前記の諸実験と同様である。

次に淡水魚の鯉以外のものについて調査した結果、

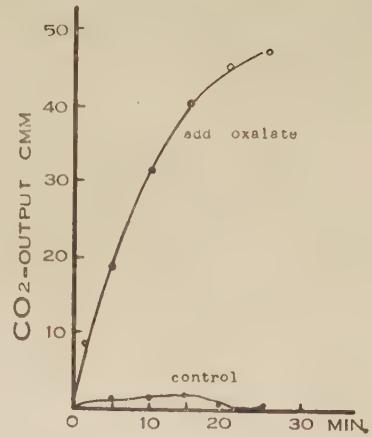


Fig. 5 Estimation of oxalate decomposing enzyme.

Table 10. Activity of malonate and oxalate decomposing enzyme in summer season.

Kind of fish		month	Q _{CO₂}	
Scientific name	Local name in Japanese		malonate	oxalate
<i>Sardinia melanosticta</i>	Iwasi	August	0.0	6.6
<i>Scomber japonicus</i>	Saba	June	0.0	5.7
<i>Zeus japonicus</i>	Matodai	August	0.0	10.6
<i>Argirosomus nibe</i>	Kuroguchi	June	0.8	3.7
<i>Lepidotrigla g��ntheri</i>	Kanado	August	0.0	2.2
<i>Batcidei sp.</i>	Ei	August	0.3	5.7
<i>Trachurus japonicus</i>	Aji	June	—	3.1
<i>Ostrea rivularis</i>	Kaki	June	2.2	1.1

第10表に示すように一般の海産魚類に於ても夏期に於てはマロン酸分解酵素能が著しく衰えているのに対し、蓚酸分解作用の方は僅かの例外を除き一般に強いことが判った。尙同表の中でカキの adductor muscle が一般魚類とは反対な結果を示しているが、その生態が魚類とかなり様相を異にしているので、全く同様には取扱えないと思われる。

8. マロン酸分解酵素と蓚酸分解酵素との性状の差異

マロン酸を分解する酵素と蓚酸を分解するもののが、略同様な調製法で得られる粗酵素標品中に認められることは前記のとおりであるが、その作用の状態については全く時期を異にしているので、恐らく別個のものではなからうかと推察したが、兎に角両

Table 11. Relation between pH and enzyme activity.

pH	CO ₂ Output (cmm)	
	Malonate	Oxalate
2.3	—	19
3.0	17	23
3.9	22	24
4.4	26	18
4.8	32	12
5.9	18	8
6.8	15	7
7.7	10	3
8.0	0	—

酵素作用の至適水素イオン濃度と温度変化に対する影響とを調査した。その結果は第11表及第12表に示すように両者の作用条件はかなり異っている。即ち

Table 12. Relation between temperature and enzyme activity.

Temperature (C)	CO ₂ Output (cmm)	
	Malonate	Oxalate
10	—	61
20	—	60
30	24	57
40	13	43
45	9	30
50	7	6
60	6	0
65	6	—
70	5	—
75	5	—
80	3	—
85	0	—

ロン酸分解酵素の optimum pH は約5.0の附近であり、蓆酸分解酵素のそれは約4.0の附近に存在する。又前者が 83° C で破壊されるのに対し後者は 60° C で破壊される。一応別箇のものと考えられるが、蓆酸分解酵素の方は前者よりも後日に発見されたので尙詳細なことは今後の研究に俟たないとならない。只前者の場合には已に記したように酵素抑制物質が存在し而も時期的にその作用が消長することが判明しているのに反して、後者には未だそのような抑制物質は見当らない点が重要な差異の点と考えられる。

9. 筋組織 Brei による琥珀酸からの蓆酸の生成

魚類の筋組織中に蓆酸の分解酵素が存在すると云うことは最初は奇異な感じを与えた。と云うわけは蓆酸と云うものが元来植物界にはよく見かけられるが、動物界では特殊の場合を除きあまり頻繁には見られないものであるからである。そこで一応該分解酵素が筋組織に発見される以上、或はことによると同組織中に蓆酸が生成される可能性があるのではないかと推察して先づ是等の母体として考えられそ

う物質を選んで魚肉組織 Brei による酵素試験を試みてみた。その方法の概略を記すと次のとおりである。

断頭直後の生魚ヒサダイ (*Oplegnathus Fascinatus*) の筋肉組織を採取し、凍結器内に入れて凍結が完了したのを見て直ちに取出して細切し、各 100 g に相当する試料肉質を分取し、夫々信量の pH 7.0 及 6.0 等の M/15 phosphate buffer で浸漬して得た懸濁液約 200 ml 宛を調製して夫々の反応フラスコ中に入れ、次に是等に基質の Ca 塩を夫々 50 mg 宛加えて後 30° C に保ち乍ら時々振盪して約 20 分間反応させた。その後三塩化醋酸 20% 溶液 50 cc を加えて反応を停止させると共に除蛋白し、汙液に飽和水酸化カルシウム液を加えてアルカリ性とし、約 30 分間室温に放置した後、醋酸酸性として洗滌物を溶解させた。此時蓆酸塩以外の有機酸塩は溶解し分離されるので不溶性の蓆酸塩だけが残るから、是を遠心洗滌後、N. H₂SO₄ に溶解して再度 Ca 塩として洗滌させることによって精製した。以上のものについて J. Bergerman 及 J. E. Elliot⁽¹⁹⁾ の方法により蓆酸の定量を行った。即 0.05% の indole を加えて発色させ colorimetrically に測定した。此場合第 6 図に示すように遊離の酸と Ca 塩とでは約

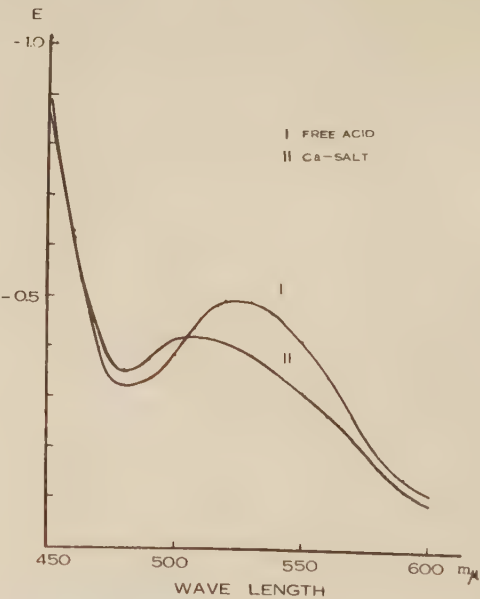


Fig. 6 Absorption spectra of coloured compound produced by reaction between indole and oxalic acid as well as its ca salt.

20~25mμ 程短波長の方に移動するので、約 300mμ に極大を示すことになる。依てそこに於ける吸収係数を測定した。その結果は第13表に示してあるが、試験前蓆酸生成の母体として最期待していたオキザ

Table 13. Formation of oxalic acid *in vitro* with fish muscle brei.

Substrate	Absorption coefficient	
	pH 5.8	pH 7.0
Citrate	trace	trace
Tartarate	0	0
Succinate	0.390	0.178
Fumarate	0	0
Malate	trace	trace
Oxalacetate	0	0
Acetate	0.205	0.230
Formate	0	trace
Glyoxylate	0	0

ル醋酸は案外にも全く関係が無いもののように観察された。是に反して C_4 dicarboxylic acid 系に於ける諸因子では琥珀酸が基質として最可能性が強いことが認められた。尙是に次いで醋酸であるが、古くから醋酸は生体内で琥珀酸に転化する可能性があると云われているので、上記のような結果を得たことも偶然ではなからうと思われる。更に Krebs cycle に於て重要な因子と見做される malate 或は

citrate 等は Fumarate 或は oxalacetate 等の場合と異り、全く無関係とは云えないようであるが、それかと云って、何等見るべき程の醋酸生成の跡が見られなかった。

10. 組織呼吸に及ぼす有機酸の影響

一般動物体の組織呼吸に於て、 C_4 dicarboxylic acid 系或は Krebs^{(20)・(24)} 枸橼酸循環説が大きな役割を占めているであろうことは今更云う迄もないが、魚類の筋肉組織に於ても当然是等の因子が重要な影響を及ぼしているであろうと考えて、是等諸種の有機酸が存在する場合に於ける生鰹の筋組織の呼吸を Warburg の検圧計を使用して測定した。実験には細切した筋組織に倍量の蒸留水を加えて懸濁物を作り、各 3 ml の試料に M/10 濃度の各有機酸溶液 0.5 ml を加え、20°C に於て酸素の吸収量を測定した。尙夫々の center cup には N. NaOH 0.3 ml を入れた。是等測定値の中から一例を挙げると第 7 図に示すような結果になる。枸橼酸の存在は明らかに呼吸を促進するが、フマル酸は対照に較べてあまり差が認められなかった。尙それよりも却て酸素の消費を減少させているような傾向が認められた。茲に特に注目を要するのは琥珀酸の存在する場合で

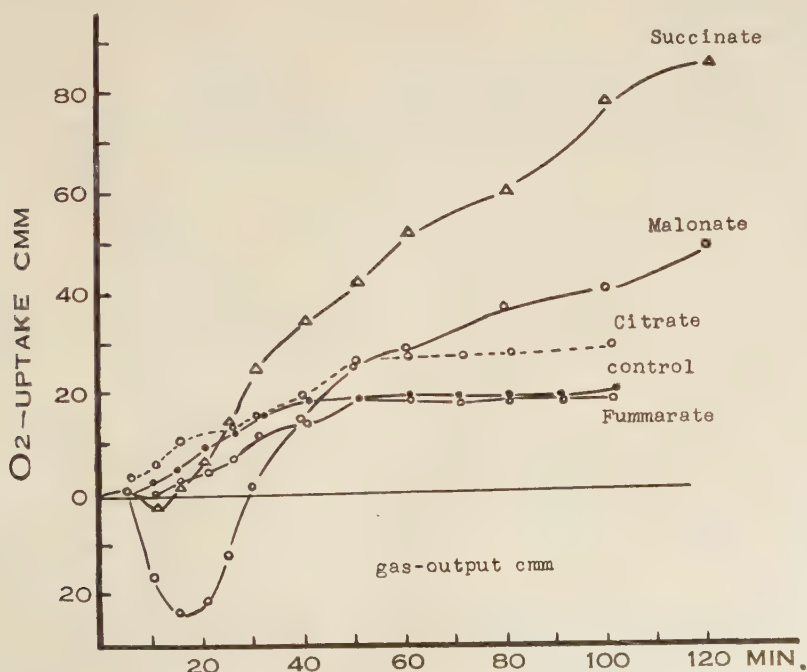


Fig. 7 Effect of some organic acids on the terminal respiration in carp muscular tissue.

ある。最初の間は酸素の消費が却て負のようになるがまもなく反対に著しい増加を示すことであって、此事は最初に琥珀酸の分解が起り、その後の分解物の酸化が急激に起るものと解釈される。尙此事は前節に述べた実験結果からも当然のように考えられる。

11. 枸橼酸含有量とマロン酸分解酵素能との相関関係

已に筆者等⁽²⁵⁾が報告している如く、魚類の骨格筋中には鳥獣等のような陸上動物のそれに較べて遙かに多い枸橼酸含有量を示すが、年間に於けるその消長は魚類の活動状況と照合して考えて見る時、興

味のある態勢を示している。以下是に関する試験結果について述べる。尙組織中の枸橼酸の定量法は略Pucer⁽²⁶⁾の測定法に依った。次に先づ淡水魚の場合につき述べる。

生鯉の筋肉を採り、細碎し一定量を秤量したものに倍量の蒸留水を加えて浸出し、遠心洗滌後、上澄液に10%三塩化醋酸適量を加えて除蛋白し、その汙液に存在する枸橼酸を定量した。即此試料をブローム加里の存在の下にKMnO₃でpentabromoacetoneとし、更に是を石油エーテルで振出し、残余のブロームを水で洗滌後、硫化ソーダで振り、pentabromoacetoneを分解して遊離したブロームを硝酸銀で滴定して定量を行った。以上の結果は第8図に

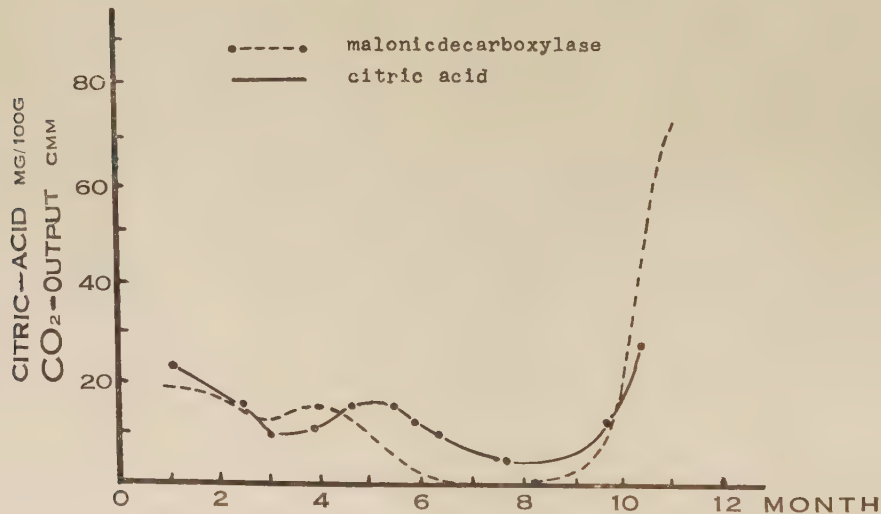


Fig. 8 Relation between citric acid content and malonate decomposing enzyme in carp muscular tissues.

Table 14. Citric acid content of sardine muscular tissues.

Citric acid mg in 100g. of meat.	
July—August	September—October
2.1	10.6
4.6	11.0
0.8	8.6
2.1	18.0
0	5.6
1.9	11.0
6.4	11.0
3.0	12.0
4.8	8.6
7.0	7.6
7.0	6.7
4.8	6.8
average 3.7	average 9.8

示すようにその周年変化の状況をマロン酸分解酵素のそれと対比してみると、略相関的な関係が認められる。

次に淡水魚以外の一般海産魚についても知る為、当海区で殆んど周年に亘り、漁獲のあるマイワシを試料として同様な調査を行った。先づ枸橼酸量の消長について、第14表に示すように6月乃至8月の夏期に於けるものの平均値と9月乃至10月の秋期に於けるもののそれとの間には著しい差が認められる。又マロン酸分解酵素能の季節的消長は第9図に示すように夏期及秋期の両時期に於ける変化の状況は略淡水魚の鯉の場合と同様である。但その他の時期に於ける場合はマイワシの試料が丁度鯉に於ける場合

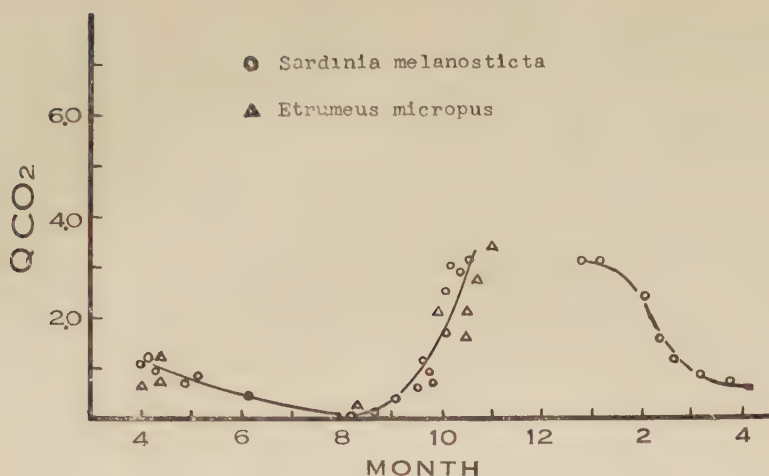


Fig. 9 Seasonal change of malonate decomposing enzyme in muscular tissues of pelagic fish.

と相当するものが無いので不明である。尚同図に記されている冬の期間のものは当海区では大羽イワシであって、成長期にある中羽イワシとは生態を全く異にしているので此場合には問題外であることを念の為記しておく。

12. 生態の変化に照応した酵素作用の転換

今一種魚類の年間に於ける生態変化の相を便宜上次のように別けて考えることにする。即(1)索餌活動期(2)沈潜休息期(3)産卵移動期とする。もっとも魚種によっては以上の変化を二度繰返すものあり、年1回のものもあるが、何れにせよ以上のような

順で生態の相が時期と共に変わっているようである。そこで当海区内で漁獲される海産魚類の中で今、回游魚の代表としてマイワシ及ウルメイワシを採り、又底棲魚の代表として黒グチ及キダイを採って、夫々の試験の対象とした。是等の魚種に於て、本酵素能が生態の変化と共に如何変るかについて調査した結果は前掲の第9図並びに第10図に示すようになる。

先づ回游魚の方のマイワシについて述べれば、当海区で漁獲されるマイワシは年間に二種の型がある。即夏秋期の中羽イワシと秋冬期の大羽イワシであるが、中羽イワシは成長期にあって、特に高水温の期間即7, 8, 9の3月間は索餌の為、盛んに表層を

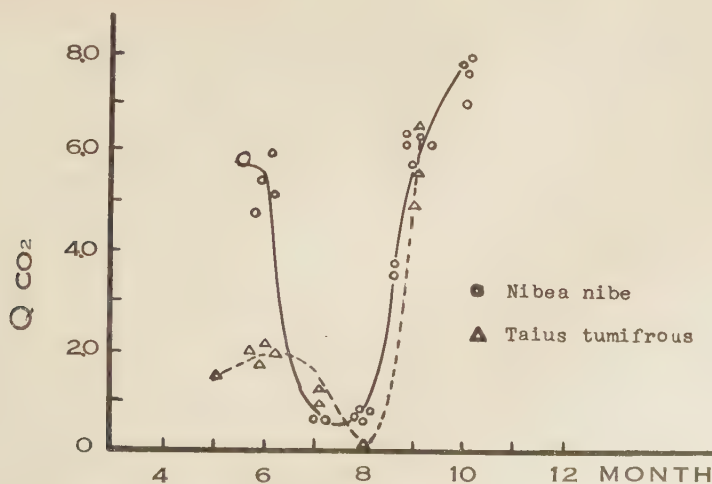


Fig. 10 Seasonal change of malonate decomposing enzyme in muscular tissues of bottom fish.

回游しており、その筋組織は全く動的状態にあるので、そこに於ける代謝の状況は主としてエネルギーの発生が大部分である。即ち場合は前述した修養分解酵素作用が専ら認められるのに反し、マロン酸分解酵素の方は殆んど作用が認められない。

しかるに9月中旬頃から10月の時期になると、外圍の水温が気象状況の變転と共に急に低くなって来るのが通例であり、魚体の活動も漸く變つて、次第に深層に沈潜すると共に魚群の移動も南下するようになる。此時期には急激にマロン酸分解酵素の方が活潑化して来て、前時期に於ける場合とは逆転した状態になる。尙此場合には後述するように体脂肪の増量が顕著になると共に成長は著しく鈍化するのが通例である。大羽イワシについては当海区では産卵直前のものが入手出来ないで、生態の相の変化に関する調査が出来難いが、産卵直前迄には本酵素能が減少して来ることから、逆に考えて見て卵形成時には本酵素能が強力であることを推測させる。

ウルメイワシについては中羽のマイワシと略同様な傾向が窺われる。

次に底棲魚の方について述べれば、大体の傾向は

前記回游魚と同様であるが、秋期に本酵素能が急上昇することは全く前者と同じであるが、春期の5、6月の頃に於ける酵素の性能が前者と少々異なっていることが解る。即酵素能の変化の曲線に極大値が年2回あるように觀察される。その最著しいのは黒グチであつて秋期に於ける極大値とあまり大差はない程の値が春期の分にも認められる。黒グチの産卵期が6月頃であると云われており、而も底魚類の中でも生殖腺の形成が最顯著である魚種の一として知られている此魚類に於ける場合、筋組織中の本酵素能の春期分の極大値が著しく大きいと云うことは前記大羽マイワシに於ける場合と同様に産卵前の体成分の移動と本酵素能の消長との間に何等かの関連性があるのではないかと思われる。尙同様な見解の下に前記淡水魚の鯉の場合について省てみると、略産卵期前と見られる3、4月頃に同様な傾向が窺われることは興味の深いところである。キダイについては略黒グチと同様であるが春期に於ける酵素能の極大値が遙かに低い。しかし回游魚に於ける場合よりは顯著であるので、同魚種の年二回産卵説が生物学的に論議されている折柄、秋期の分は成長前後の一

Table 15. Activities of malonate decomposing enzymes in marine animal tissues.

Kind of sample		Tissue	Month	Qco ₂	Remark
Scientific name	Local name in Japanese				
<i>Physeter macrocephalus</i>	Makkokujira	Skeletal muscle	December	1.2	Refrigerated after being caught in the Antarctic Ocean
<i>Balaenoptera musculus</i>	Sironagasukujira	"	January	1.4	"
<i>Nibe nibe</i>	Kuroguchi	"	June	5.4	Kept with ice
"	"	"	July	0.7	"
"	"	"	August	0.8	"
"	"	"	September	6.2	"
<i>Taius tumifrons</i>	Kidai	"	June	1.8	"
"	"	"	July	2.8	"
"	"	"	August	0.0	"
"	"	"	September	6.3	"
"	"	"	October	7.2	"
<i>Xystrias griorjewi</i>	Musigarei	"	August	0.0	"
<i>Zeus japonicus</i>	Matodai	"	August	0.0	"
<i>Dasiatus akai</i>	Akai	"	August	0.3	"
<i>Lepidotrigra trauchi</i>	Kanagasira	"	August	0.0	"

<i>Sardinia melanosticta</i>	Maiwasi	"	April	1.2	"
"	"	"	August	0.0	"
"	"	"	October	2.5	"
<i>Etrumens micropus</i>	Urumeiwasi	"	April	1.4	"
"	"	"	August	0.0	"
"	"	"	October	2.2	"
<i>Trachiurus japonicus</i>	Maaji	Caudal muscle	June	2.1	"
"	"	Black meat	June	2.8	"
"	"	Liver	June	2.4	"
"	"	Skeletal muscle	July	0.2	"
<i>Scomber japonicus</i>	Masaba	"	July	0.0	"
"	"	"	September	2.4	"
<i>Cyprinus carpio</i>	Magoi	Skeletal muscle	January	2.9	Living
"	"	"	July	0.0	"
"	"	"	August	0.0	"
"	"	"	October	4.1	"
"	"	Liver	August	0.0	"
"	"	Heart muscle	August	0.0	"
<i>Ostrea rivularis</i>	Suminoegaki	Gill	May	2.0	Living
"	"	Aductor muscle	"	1.9	"
"	"	Mantle	"	1.0	"
"	"	Gill	June	2.4	"
"	"	Aductor muscle	"	1.7	"
"	"	Mantle	"	2.2	"
<i>Rattus norvegicus var. albinus (Hatai)</i>	Sironezumi	Skeletal muscle	August	0.0	Living
"	"	"	October	0.0	"
<i>Gallus gallus domesticus Brisson</i>	Niwatori	"	September	0.0	Fresh
"	"	"	October	0.0	"
<i>Sus scrofa var. domesticus Brisson</i>	Buta	"	September	0.0	"

般的傾向と同じとして、季節分については、果して黒グチと同様に考えられる否かは興味のある問題であるが、尙今後の詳細な研究結果に俟たないと正確な判断は出来ない。

終りに季節的消長の問題は姑らく度外視したとして、一般の魚貝類及その他の水産動物の若干につき

本酵素の存否を調べた結果は第15頁に示してゐるやうに殆んど全般に亘って存在しているらしいことが判った。是は普通の鳥獣肉に未だ見出されていないので甚面白い問題と考えられるが、此原因も恐らく広い意味から云って生活環境の相違から来る生態異変に照応したところの代謝作用変転の結果であらう。

考 察

以上記した実験の結果について、是を基礎的な研究面と実際に於ける調査面とから考察してみた若干の事項につき、以上に述べる。

先づ第一に基礎的研究面に於て注目すべき必要を感じるのは本酵素作用を抑制する物質が魚類の筋肉組織そのものの中に存在すること、それが季節的に消長が認められることである。此物質の本態は未だよく判っていないが、とに角実験の経過から推測して、生体内に於ける代謝生産物の一種であろうと思われる。即外囲の条件の如何によって体内に生成され、或は体外その他の系外に除去される性質のものではないかと考えられる。更に近時多くの人々(27)。(28)によりマロン酸が筋肉中の琥珀酸脱水素酵素に対し特異的な阻害作用を呈すると云われているのに対し、本物質は逆にマロン酸の分解酵素に対し阻害的に作用すると云うことは、両者の間に何等かの関連性が存在するのではないと思われるが、是等の事項に関しては尚今後の研究結果に俟たねばはっきりしたことは判らない。

次に第二の点として挙げるのは筋組織中に於ける枸橼酸含有量とマロン酸分解酵素能との相関的な関係についてであるが、夏期魚体の成長期には上記両者共に最低値を示すが、秋期逆転すると云う事実は次のようには解釈出来ないものであろうか。Krebs(15)の説に従えば他の陸上に於ける動物の筋組織の場合であるが、マロン酸の存在下に於ては枸橼酸から α ケトグルタル酸が生成されると云うので、魚類筋組織に於ても是と同様な現象が起きる可能性が考えられると思う。しかるに一方同組織中には有力なるトランスアミナーゼと比較的豊富なグルタミン酸とが存在することが筆者の中の一人である山田(29)によって認められているので、右酵素により前記 α ケトグルタル酸は使用されて、アミノ酸の合成が行われ、更に進んでは魚体の構成物質である蛋白の合成へと進むことが推測される。若以上のような事実は実際に適合するものとすれば夏期成長期には枸橼酸含有量も酵素能も最低であると云う事実は説明づけられると思う。又是とは反対に秋期逆転することについては枸橼酸の消費も減少すると共に多量の同酸の蓄積は酸化分解の衰えた際当然の結果

として、醗酵的分解の起きることが想像される。微生物に於ては古くから枸橼酸からマロン酸が醗酵により生成されることが認められているが、魚類筋組織に於ても同様な現象が起り得るのではなからうか。尙是に関してはマロン分解酵素の作用により生じた醋酸は脂肪その他のエネルギー源として使用される物質の生体内合成に於ける有力な素材である故に、或程度の可能性があるものと思われる。

更に第三の点として取上げなくてはならないのは魚類の筋組織に於ける琥珀酸の代謝の問題であろう。同酸が組織中で分解されて蓚酸となり更に蓚酸は同酵素により分解されることが判ったが、此点は従来知られている他の動物の筋組織の場合とは著しく異っているようである。

元来蓚酸は動物界に見出されるのは極めて微量の場合以外は糖尿病のような病的症状の場合にしか見られないのが通例である。蓚酸生成に関しては微生物の場合には数多くの研究があり、最近早石等(30)もオキザル醋酸から Hydrolylase によって水解的に生成されるものと考えた。筆者等も最初はそのように予想したが、実際の試験結果では前記のようにオキザル醋酸は関係が無いようで、琥珀酸が主たる基質であったことは魚類の筋組織では大分異った琥珀酸代謝の系路が考えられる。此ことは生化学研究の面に於ても甚興味のあるところであらう。尙琥珀酸の魚類筋組織に於ける代謝に関してはフマール酸を経て、オサザル醋酸に向う所謂 C₄ dicarboxylic acid 系のものと、是とは別に琥珀酸から蓚酸を経て分解されて行くものと考えられるが、此場合琥珀酸が酸化分解を受けるのは従来知られている琥珀酸脱水素酵素によるのではなく別箇の酸化分解酵素によるものと考えられるが詳しいことは未だ全く不明である。従って是についても今後研究を進める必要があると考えている。

終りに以上のような考察事項の中で若干のものにつき実際の漁獲物の調査資料を参考として検討を加えてみることにする。

先づマイワシの成長と体脂肪量との関係については以前に著者の一人山田(31)が報告しているので、その中から必要な部分を採上げ図示したものが第11

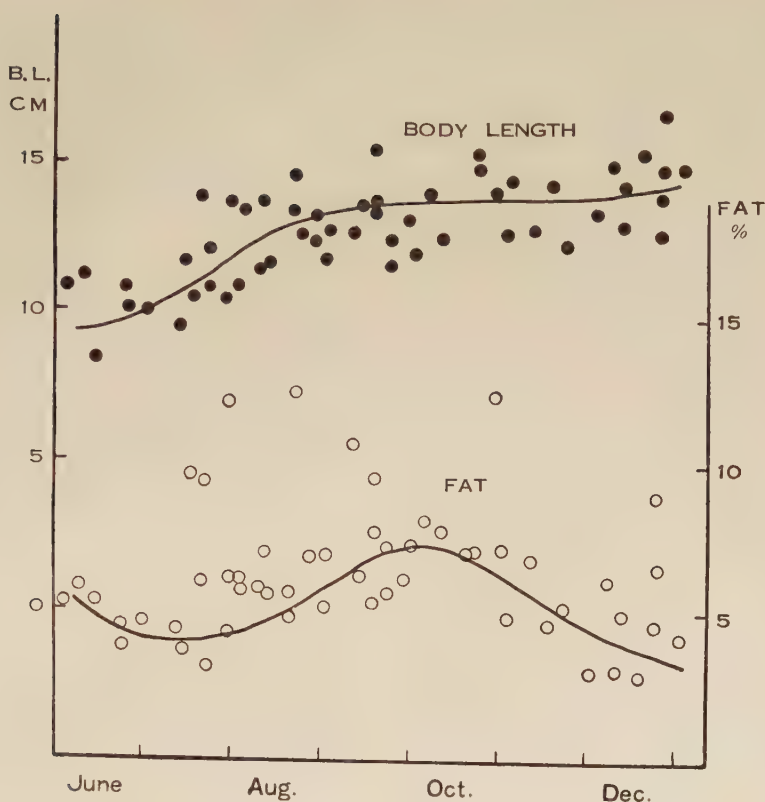


Fig. 11 Growth and adipose deposition of Japanese sardine during the whole year.

図である*。是から明かなように成長は夏期の7, 8, 9の3月が最大であって9月下旬以降は著しく鈍化している。而るに体脂量の増加は以上と反対に成長の鈍化する頃から俄かに増加し本酵素の極大となる10月頃には体脂量も極大値を示しそれ以後は下り坂となる。

尙此減少は体内での部分に移行されるもののようで、大羽イワシでは卵形成に用いられる。中羽イワシでも此海区で漁獲されるものが前述のように10月末以降は南方海域に移動してうものが多い為、卵を形成するか否か不明であるが、他の海区でのものは卵形成が認められると云うので、結局のところ体脂肪の減少は大羽イワシと同様に卵形成を意味するようである。因にマイワシと同様な回游魚であるサバ類についても山田⁽³²⁾が別報で述べているように

秋冬期に体脂の減少と共に卵の形成が認められるので、結局産卵可能な魚体では主として卵形成の為に体内で脂肪が移行する公算が大きいと言えよう。

次に黒グチを調査した当所資源部の報告⁽³²⁾から取出して成長、鱗の发育等を図示したものが第12図であるが、是からも明かなように成長の極盛期は7, 8, 9の3ヶ月であって、前記回游魚の場合と全く同一である。尙鱗に関しても略同様な傾向が認められる。只茲で特に面白く思うのは成長の最盛期に限り東支那海の深層に常棲する此魚種が大陸沿岸寄りの極めて浅い水層の海域に移動する事実が記載されていることであって、此事は前にも屢々述べたように本酵素抑制物質の最強く作用する時期に当たっているため、今後の研究の進展に対し、或重要な示唆を与えているように思われる。

* 取扱った資料は漁期漁場を異にする群の中から各10尾宛分析した結果の平均値であって、盛夏の時期に於ても、著しく脂肪量の多いものが僅か乍ら見出されるが、是等は何れも内湾に近いところのものに多いので、その餌料の性質から見て、一般海洋性の魚群とは別に考えてもよからう。

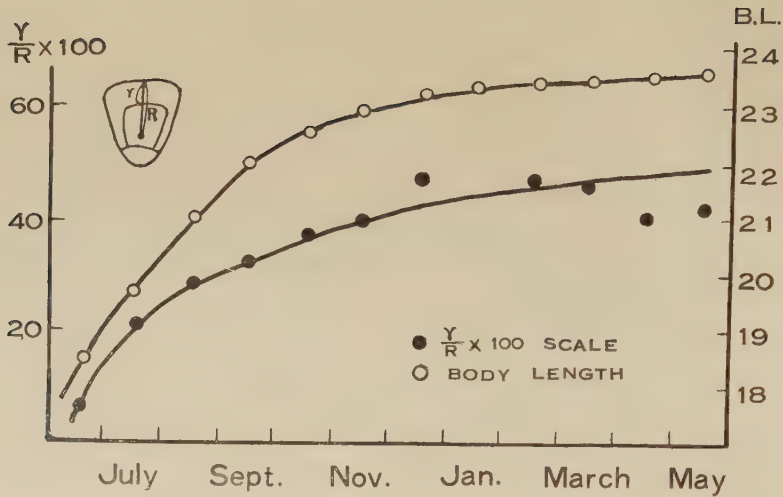


Fig. 12 Growth of body length and scale radius of Nibe.

結 語

魚群の生態が環境要因の変化によって著しい影響を受けることは茲に更めて説く迄もないが、惹いては魚体組織中の代謝作用にも及ぶことは上記のような実験結果によっても窺知される。従って現在水産資源の調査に於て実施されているような所謂 *meristic factor* を測定することによって知ることは出来ぬ環境と生態との関係について知るには、上記のような化学的研究並に調査が或程度役に立つのではないかと考えている。

但し上記試験は未だ主として基礎的な研究範囲にあるものであって、その応用的な研究の査面は専ら今後に残されている。例えば上記試験に用いた底魚類にせよ、当市魚市に水揚げされたものがその大部分を占めていて、是等は尚ほ魚獲後相当の日数を経ており、前述のように凍結或は冷蔵によって本酵素作用が著しい変化を受けないにせよ、鮮度高いものに較べれば分析の精度が低下することは否めない。

要 約

(1) 魚類の組織中には肝臓のそれに見られなかったマロン酸分解酵素が存在することが見出された。

(2) 本酵素の作用によりマロン酸から炭酸瓦斯と酷酸が生成される。

(3) 本酵素能は組織及その部位によって異なる。

此場合若し試験船による船上調査が望まれるならば、更に好い結果が得られるであろう。

尚又沿岸回游魚のイワシ類について別の意味で試験船操業が必要であると思う。即ち記のように中羽マイワシの成長期のものは比較的良いとしても秋期以後南下して行く群よりの試料が得難いのと共に大羽イワシの産卵回游群に於ても、抱卵前の状態のものが当海区では殆んど得ることが出来ない。是等のことは勿論サバその他の回游魚についても同様である。

以上のことは前にも述べた本酵素阻害剤並に琥珀酸酸化分解酵素等の基礎的研究と共に将来に残された課題であろう。

終りに本研究並に調査を実施するに當って、当市、魚市場、県水試並に当所資源部等の職員諸氏に試料の採取その他について多大の便宜を頂いたので、茲に謝意を表する次第である。

(4) 本酵素能は季節の推移によって消長がある。

(5) 酵素能の弱い時期のものは透析により、その阻害力を取除くことが出来る。

(6) 本酵素の阻害物質自体も季節的消長が認められる。

(7) 本酵素能の弱い時期には強力な蓂酸分解酵

素が存在することが窺見された。

(8) 上記乳酸分解酵素と本マロン酸分解酵素とは異なる酵素と考えられる。

(9) 魚類の筋肉組織中では琥珀酸の代謝が C_4 dicarboxylic acid 系或は Krebs cycle 以外に中間生産物としての移換を経て酸化分解される過程が考えられる。

(10) 魚類筋肉組織に於ける terminal respiration は枸橼酸の存在の下には促進されるが、フ

マル酸ではそれが認められない。尚琥珀酸は同組織内酵素により酸化分解を受ける。

(11) 同組織中の枸橼酸含有量とマロン酸分解酵素の性能との間には季節的变化の点に於て相関的關係が認められる。

(12) 本酵素能の消長は魚類の生態によって支配され、魚体の成長活動期には増大し、その後の体脂増量期には著しく強力になる。

文

献

- 1 Yamada, K., and Suzuki, T., J. Agr. Chem. Soc. Japan, 25, 290 (1951)
- 2 山田紀作, 鈴木たけ子: 日本農芸化学会誌 25 巻, 374, (1952)
- 3 Wolfe, J. B., Ivler, D., and Rittenberg, S. C., J. Biol. Chem. 209, 867, (1954)
- 4 Wolfe, J. B., and Rittenberg, S. C., J. Biol. Chem. 209, 885, (1954)
- 5 den Dooren de Jong, L. E., Dissertation. Rotterdam (1926)
- 6 Lara, F. J. S., J. Bact., 64, 279 (1952)
- 7 Gray, C. T., J. Bact., 63, 813 (1952)
- 8 Wolfe, J. B., and Rittenberg, S. C., Bac. Proc., 76 (1953)
- 9 Lineweaver, H., J. Biol. Chem., 99, 575 (1933)
- 10 Karlsson, J. L., J. Biol. Chem., 183, 549 (1950)
- 11 Hayaishi, O., J. Am. Chem. Soc., 75, 4367 (1953)
- 12 Bentley, L. E., Nature, 170, 847 (1952)
- 13 Quastel, J. H., and Wooldrige, W. R., Biochem. J. 22, 689 (1928)
- 14 Annau, E., Banga, I., Gözsy, B., Huszak, St., Laki, K., Straub, B., and Szent-Györgyi, A., Z. physiol. Chem. 236, 1 (1935)
- 15 Annau, E., Banga, I., Blaszo, A., Bruckner, V., Laki, K., Straub, F., B., and Szent-Györgyi, A., Z. physiol. Chem. 244, 105 (1936)
- 16 Krebs, H. A., and Johnson, W. A., Enzymologia 4, 148 (1936)
- 17 Martius, C., Z. physiol. Chem. 247, 104 (1937)
- 18 Martius, C., and Knoop, F., Z. physiol. Chem. 246, 1 (1937)
- 19 Bergerman, J., and Elliot, J. S., Anal. Chem. 27, 1014 (1955)
- 20 Krebs, H. A., Biochem. J. 34, 775 (1940)
- 21 Krebs, H. A., and Eggleston, L. V., Biochem. J. 34, 442 (1940)
- 22 Krebs, H. A., Eggleston, L., Kleinzeller, A., and Smyth, D. H., Biochem. J. 34, 1234 (1940)
- 23 Krebs, H. A., and Johnson, W. A., Enzymologia 4, 148 (1937)
- 24 Krebs, H. A., Advances in Enzymol. 3, 191 (1934)
- 25 山田紀作, 鈴木たけ子: 日本水産学会誌 15 巻, 765, (1950)
- 26 Pucer, G. W. J. Biol. Chem. 153, 133 (1944)
- 27 Wood, H. G., Werkman, C. H., Hemingway, A., and Nier, A. O., J. Biol. Chem. 142, 31 (1942)
- 28 Pardee, A. B., and Potter, V. R., J. Biol. Chem. 178, 241, (1949)
- 29 山田紀作, 未発表
- 30 Hayaishi, O., Shimazono, H., and Katagiri, M., J. Amer. Chem. Soc. 78, 5126, (1956)
- 31 山田紀作, 浜田七郎, 飯田律子: 西海水産研究所報告 第9号 41, (1956)
- 32 山田紀作: 対馬暖流調査第五回シムボデウム発表論文 67, (1957)
- 33 木部睦海: 西海と水産科学 第11号 11, (1957)

底曳網漁獲物の船内鮮度保持に関する研究

Aureomycin等の鮮度保持効果

篠山 茂行, 浜田 七郎, 山田 紀作

Studies on the Preservation of Bottom Fish
—Effectiveness of Chlortetracycline on Keeping Quality
of *Gadus macrocephalus*, *Lataolabrax Japonicus*, *Nibea
argentata*, *Psenopsis anomala* etc.—

by

Shigeyuki SASAYAMA. Shichiro HAMADA and Kisaku YAMADA

西海区水産研究所業績第114号

昭和34年2月26日受理

Summary

The bottom fish which were caught with bull trawl and otter trawl nets were treated with chlortetracycline, 5-nitro-2-furyl acrylamide or Na iso-propyl-cycloheptatrien-2, 4, 6-ol-2on-1 solution and chlortetracycline containing ice in the early period before preserving in the holds of fishing boats, and their preservative powers were observed.

The results obtained were as follows:

1. A 2~3 minutes immersion of the *Gadus macrocephalus* (madara), *Leteolabrax Japonicus* (seigo), *Nibea argentata* (shiroguchi), *Psenopsis anomala* (ibodai) etc, in 30~100 ppm solution of chlortetracycline was found effective, the beginning of putrefaction being prolonged.

2. The treatment of the fish by immersing in 5-nitro-2-furyl acrylamide solu-

tion (concentration; 1/3000) or Na iso-propyl-cycloheptatrien-2, 4, 6-ol-2on-1 solution (concentration; 1/10000) was not so conspicuous for preservation of fish.

3. The beginning of putrefaction of those fish which were treated by immersing method were prolonged some days longer than that of those fish which were treated by spraying method.

4. It was found the most effective that the fish was stocked in ice containing 5 ppm chlortetracycline, after being preliminary immersed in 10~20 ppm solution of chlortetracycline.

5. For the preservation of fish, no special difference was found among parchment paper, panelon and polyethylen which were used as covering over the boxes.

緒

言

近年抗生物質或は天然、合成防腐剤の発見に伴いこれを魚介類の鮮度保持に適用せんとする試みが幾多実施されている。

吾々はさきに5-Nitro-2-furfural semicarbazone, 5-Nitro-2-furyl acrylamide, 及び Chlortetracycline の溶液或はこれらを含有する氷所託薬品氷をもって二隻曳手繰船及びトロール船による底曳網漁獲物の船内鮮度保持試験を行ったが、その後引続いて3次に亘り Chlortetracycline, Hinokitiol等について底魚の鮮度保持試験を行った。その結果全般的に見て鮮度保持効果は魚種或は薬剤の濃度、使用法により効力に差異は認められるが、薬品処理

せる漁獲物は無処理のそれと較べて効果ある事を認めた。特に Chlortetracycline は従来の防腐剤等に比して極めて有効であることが判明した。以下試験の経過と結果を報告する次第である。

現在 Chlortetracycline (Aureomycin ; CTC) は以西トロール漁業及び以西機船底曳網漁業に従事する漁船内において、魚肉練製品の原料である魚類を保存する場合に限り5 ppm 以下の Aureomycin 含有氷として使用許可になっているので、後記する吾々の試行した浸漬法或は撒布法は直ちにこれを実用化する事は言されないが、本試験は基礎研究の一環として実施したものである。

試験の経過及び結果

I 5-Nitro-2-furyl acrylamide (以下 Z-Furan と呼ぶ)、Chlortetracycline (以下 Aureomycin と呼ぶ) による試験

a. 試験方法

本試験は水産庁調査船東光丸(トロール漁法)によ

Table 1. The concentration of chemicals and time of treatment.

No. of treatment	No. 1	No. 2	No. 3
Time of immersion	30 seconds	2 minutes	5 minutes
Days of storage after treatment	24	30	31
Name of chemicals	5-nitro-2-furyl acryl amide (Z-furan) Chlortetracycline (Aureomycin)	5-nitro-2-furyl acryl amide (Z-furan) Chlortetracycline (Aureomycin)	5-nitro-2-furyl acryl amide (Z-furan) Chlortetracycline (Aureomycin)
Concentration	1/3000	1/3000	1/10000
	1/10000	1/10000	1/30000
	1/30000	1/30000	1/50000
	1/50000	1/50000	1/100000
	3/10000 (9)	3/10000 (9)	1/300000* (1)
	4/150000 (8)	4/150000 (8)	1/150000* (2)
	1/50000 (5)	1/50000 (5)	1/50000* (5)
	Control	Control	Control
		5ppm(ice)**	5ppm(ice)**
		Control	Control

* The ratio of mixture of both chemicals, Z-furan and aureomycin. Total concentration ; 1/30000

** 5ppm (ice).....Coarsely cracked ice containing 5 ppm aureomycin.

Table 2. Sensuous judgement of the qualities of various

Treat -ment	Fish kind	Chemicals	Aureomycin			
		Quality conc.	1/10000	1/30000	1/50000	1/100000
No.1	<i>Gadus macrocephalus</i> (madara)	Body color Degree of brilliancy	1	2	3	3
		Eey balls	1	2	4	6
		Gills	1	2	3	3
		Abdomen	Soft	Soft	Soft	Soft
		Slime	—	—	—	—
	<i>Cleisthemes pinetorum henzensteini</i> (Sōhachi)	Body color Degree of brilliancy	1	2	3	3
		Eye balls	1	2	3	3
		Gills	1	2	3	3
		Abdomen	Soft	Soft	Soft	Soft
		Slime	±	±	+	+
No.2	<i>Gadus macrocephalus</i> (madara)	Body color Degree of brilliancy	2	2	2	2
		Eye balls	Unfresh	Unfresh	Unfresh	Unfresh
		Gills	”	”	”	”
		Abdomen	Soft	Soft	Soft	Soft
		Slime	—	—	—	—
	<i>Lateo labrax japonicus</i> (seigo)	Body color Degree of brilliancy	3	3	2	3
		Eye balls	Unfresh	Unfresh	Unfresh	Unfresh
		Gills	”	”	”	”
		Abdomen	Hard	Hard	Hard	Hard
		Slime	—	—	—	—
No.3	<i>Lepidotrigla microptera</i> (kanagashira)	Body color Degree of brilliancy	1	2	3	4
		Eye balls	1	2	3	4
		Gills	Unfresh	Unfresh	Unfresh	Unfresh
		Abdomen	Soft	Soft	Soft	Soft
		Slime	±	±	+	+
	<i>Penaeus orientalis</i> (kōraiebi)	Body color	Dark	Dark	Dark	Dark
		Abdomen	Soft	Soft	Soft	Soft
		Slime	—	—	—	—

り実施し、試験開始は1958年3月15日～18日である。

船上処理は Table 1 の如く種々の濃度に調製した Z-Furan, Aureomycin (純末使用) の水溶液 5 L を 20 L 容の桶に用意し、漁獲された魚 10～15 尾を直ちに竹籠 (バースケと呼んでいる) 中に集め、これをマダラ No. 1, ソウハチは約 30 秒間桶中に浸漬、マダラ No. 2, セイゴは 2 分間浸漬、カナガシラ・SPP, コウライエビは 5 分間浸漬後魚箱に詰めパーチメントペーパーで覆い普通水を施して魚箱中に氷藏した。尚一部浸漬処理を行はず魚箱に詰めた後 5 ppm の Aureomycin 氷で氷藏した処理区を設けた。各処理区の鮮度判定はマダラ No. 1, No. 2, ソウハチ, カナガシラ SPP, コウライエビについては各 5 尾, セイゴは 7 尾を抽出し、官能的観察と夫々の個体の脊筋肉部の Vol-N 量 (高温蒸溜法) の測定値をもって表わした。

本調査は予定を変更して早期に帰港したので漁獲物の船内保藏期間は 9 日～6 日間で、且つ魚箱中の温度が -14°C ～ -5°C , 平均 -10°C (フロンガス冷凍) の低温であったため、マダラ No. 1, ソウハチは 0°C の冷蔵室に 15 日間放置後分析試料を採取し、マダラ No. 2, セイゴ, カナガシラ SPP, コウライエビは更に -5°C ～ -7°C の冷凍室に 8 日間放置後分析試料を採取した。尚放置温度が一定し得なかったのは 0°C の冷蔵室修理のため止むを得ず一部の処理区を -5°C ～ -7°C の冷凍室に移管したためである。

b. 結 果

マダラ, ソウハチを供試魚とし Aureomycin 溶液, Z-Furan 溶液及び Z-Furan と Aureomycin を併用した溶液に約 30 秒間浸漬した場合に於ける船内保藏後の鮮度の状態は Table 2 の官能検査及び Table 3 の Vol-N の測定結果より見て、Aureomycin 溶液浸漬区が最も良い効果を示し、Z-Furan, Aureomycin の併用区がこれに次ぎ、Z-Furan 区は対照区と大差なく 30 秒間の短時間浸漬ではその有効性を発揮するに至っていない。又各処理区についての効力を強いて順位づければ ① Aureomycin 1/10000, 1/30000, ② Z-Furan 8 : Aureomycin 2, Aureomycin 1/50000, Z-Furan 9 : Aureomycin 1, Z-Furan 5 : Aureomycin 5, Aureomycin 1/100000, ③ Z-Furan 1/3000, 1/10000, 1/30000, 1/50000, ④ Control である。

次に 2 分間浸漬した場合に於ける結果は、Table 2, Table 4 に示す如くマダラについてはいずれの処理区共鮮度低下甚だしく、Vol-N 量も高い測定値を示し処理区相互間の有効性を比較することは出来ない。この要因は水揚げ後の貯藏条件が冷蔵室或は冷凍室に置かれ更に分析に際しては 1 夜室温 (17°C) に放置解凍した等の予期せぬ保藏状態であったため魚体の悪変度が増大したものと思われる。従って逆に Aureomycin 1/10000～1/100000, Z-furan 1/3000～1/50000 或は両者併用 1/30000 (9 : 1, 8 : 2, 5 : 5) の濃度の溶液に 2 分間浸漬の範囲では上記の如き状態下に置かれたときの魚体の鮮度低下進行度を抑制することが出来ないと云えよう。一方セイゴについてはマダラと同一条件下に置かれたものであるが、Vol-N の測定結果はいずれの処理区も小さい値を示している。事実セイゴはマダラに較べて表皮強く、鱗も落ち難く腹部の状態は硬く正常に近いことからセイゴは鮮度の低下し難い魚種と思われる。従って薬品処理の効果も目立たないのであろう。

次に Aureomycin 溶液に 5 分間浸漬した場合の結果は Table 2, Table 5 に示す如くカナガシラ SPP についての官能検査によれば濃度 $1/10000 > 1/30000 > 1/50000 > 1/100000$ の順位に理論上の有効度に従って鮮度も良好である。又 Vol-N の測定結果に於ては浸漬処理は対照区に較べてその値小さく効果を認め得るが、各濃度別間の効力比較はこの測定値より明確に判定することは出来ない。又コウライエビについては測定値の上からは Aureomycin 処理区と対照区との間に差異が見えるが、いずれも黒変甚だしく又腐敗の域に達していた。

次に Aureomycin 5 ppm を含有する氷をもって魚体を覆いその上にパーチメントペーパーをかけ更に普通水を施して魚箱に保藏した場合、或は魚体を木綿布に覆いその上に 5 ppm の Aureomycin 氷を施して保藏した場合を浸漬法と比較すれば、両処理法の間には特に優劣はなく本処理法も又ある程度有効であると云える。

本試験はその供試魚として赤モノを予定していたのであるがこの種の魚が漁獲されなかったためマダラ, ソウハチ, セイゴ等を用いた。従って官能的観察による鮮度判定も困難であった。又水揚げ後の冷蔵室の貯藏条件が一定していないので浸漬時間と鮮度保持効果との関係を比較することは出来ない。

Table 3. Preservability of the fish immersed in aureomycin and Z-furan solution.
(No.1)

Chemicals	Concentra- tion	Fish kind		Gadus macrocephalus (madara)					Cleisthenes pinetorum herzensteini (sōhachi)					Average of (A)and(B) Vol.-N (mg%)
		Sample No.	Quality	Average (A)					Average (B)					
				1	2	3	4	5	Average (A)	1	2	3	4	
Aureomycin	1/10000	B.L.(cm)	26.4	24.4	27.0	22.0	22.0	24.36	22.8	27.2	29.0	31.0	26.2	27.24
		B.W.(g)	165.0	125.0	195.0	110.0	187.0	156.40	90.0	190.0	244.0	305.0	155.0	196.80
	Vol.-N(mg%)	20.80	25.12	26.12	25.12	28.86	25.00	23.73	26.56	19.36	29.15	29.44	25.65	
	1/30000	B.L	25.6	26.4	23.9	25.6	24.6	25.22	28.6	24.8	26.0	26.0	23.0	25.68
		B.W	155.0	140.0	120.0	150.0	155.0	148.0	225.0	130.0	145.0	225.0	97.0	164.4
	Vol.-N	12.21	23.68	23.68	25.98	33.51	25.03	22.10	23.62	22.24	25.12	20.95	22.82	
Z-Furan	1/3000	B.L.(cm)	27.4	26.4	23.6	25.4	24.8	25.52	33.0	28.4	28.4	24.0	24.4	27.64
		B.W(g)	160.0	168.0	116.0	145.0	150.0	147.8	345.0	212.0	250.0	117.0	200.0	204.8
	Vol.-N	27.80	40.95	27.80	30.86	35.05	32.49	35.19	36.34	36.34	41.95	33.75	36.71	
	1/10000	B.L	29.4	25.8	25.3	24.6	24.7	26.16	30.0	30.4	24.0	24.0	23.0	26.28
		B.W	240.0	160.0	180.0	123.0	132.0	167.0	220.0	250.0	107.0	97.0	90.0	152.8
	Vol.-N	34.33	44.11	45.84	42.39	38.21	40.98	38.07	32.75	27.80	38.79	54.18	38.32	39.65
Z-Furan	1/3000	B.L.(cm)	27.4	23.0	26.2	23.2	22.6	24.45	25.0	23.6	27.6	26.2	26.6	26.00
		B.W(g)	205.0	105.0	164.0	107.0	100.0	136.2	146.0	118.0	185.0	160.0	162.0	154.2
	Vol.-N(mg%)	35.47	37.29	37.35	45.98	53.32	41.88	45.26	40.95	49.58	43.25	46.85	43.53	
	1/10000	B.L	30.0	25.0	25.6	23.6	22.4	25.32	24.8	26.0	27.6	25.8	28.4	26.52
		B.W	235.0	135.0	166.0	110.0	100.0	149.2	132.0	135.0	155.0	145.0	195.0	152.4
	Vol.-N	30.16	53.99	43.54	51.02	47.85	45.71	45.98	33.75	42.67	43.82	45.98	43.16	44.43
Z-Furan	1/30000	B.L	23.6	23.8	28.4	23.8	26.8	25.28	34.4	32.8	25.0	26.0	22.6	28.16
		B.W	113.0	113.0	195.0	125.0	155.0	140.20	355.0	310.0	117.0	140.0	87.0	201.80
	Vol.-N	34.04	47.85	42.47	42.67	43.54	42.11	39.80	42.96	33.75	40.66	50.59	41.55	
	1/50000	B.L	28.4	24.8	25.2	24.0	24.5	25.58	32.0	33.0	25.8	26.2	24.0	28.20
		B.W	200.0	122.0	167.0	140.0	120.0	149.8	285.0	340.0	135.0	160.0	113.0	206.6
	Vol.-N	37.78	51.16	33.75	41.67	38.21	40.51	41.95	41.67	54.62	32.97	39.51	42.14	41.32
Aureomycin (total con- centration)	9:1 (1/30000)	B.L.(cm)	24.6	25.8	26.2	26.6	25.8	25.80	26.6	25.0	26.8	24.8	29.2	26.48
		B.W(g)	127.0	155.0	170.0	150.0	150.0	158.4	160.0	150.0	167.0	130.0	252.0	171.8
	Vol.-N(mg%)	34.90	36.48	25.98	35.19	39.80	34.27	28.43	30.16	35.19	32.03	32.60	31.68	
	8:2 (1/30000)	B.L	22.0	26.0	25.0	24.2	24.0	24.24	27.2	22.8	24.8	2.4	25.6	25.76
		B.W	100.0	180.0	140.0	130.0	145.0	139.0	158.0	97.0	133.0	205.0	160.0	150.6
	Vol.-N	50.30	32.03	26.85	25.84	31.74	29.35	23.97	26.42	27.22	22.82	35.77	27.24	28.29
Control	5:5 (1/30000)	B.L	24.6	23.0	25.2	23.4	26.4	24.52	32.0	31.6	26.2	27.6	25.0	28.48
		B.W	130.0	100.0	150.0	113.0	160.0	130.6	277.0	310.0	172.0	150.0	125.0	206.8
	Vol.-N	40.52	39.51	32.60	42.39	29.44	36.89	32.31	26.56	33.61	30.59	29.01	32.42	
	Control	B.L	24.8	24.2	24.2	27.2	26.6	26.40	26.2	26.2	23.6	27.8	32.4	27.24
		B.W	127.0	110.0	128.0	187.0	160.0	142.4	132.0	127.0	100.0	173.0	320.0	170.4
	Vol.-N	46.70	54.33	49.58	44.83	47.42	48.57	55.34	38.07	51.02	54.18	57.21	49.86	

Table 4: Preservability of the fish immersed

(No. 2)

Chemicals	Concentration	Fish kind Sample No. Quality	<i>Gadus macrocephalus</i> (madara)					
			1	2	3	4	5	Average
Aureomycin	1/10000	B. L. (cm) B. W. (g) Vol-N (mg%)	23.2 110.0 58.38	22.2 90.0 53.06	23.0 103.0 50.75	26.8 162.0 41.38	23.2 112.0 50.35	23.68 115.40 50.18
	1/30000	B. L. B. W. Vol-N	— — —	27.0 192.0 41.78	24.2 120.0 46.00	25.0 158.0 50.89	25.4 95.0 46.00	25.40 141.25 46.17
	1/50000	B. L. B. W. Vol-N	26.2 160.0 34.05	22.8 95.0 36.21	24.2 143.0 37.30	24.2 115.0 36.75	22.4 93.0 35.39	23.90 121.20 35.94
	1/100000	B. L. B. W. Vol-N	23.8 123.0 32.68	24.8 132.0 36.35	24.8 137.0 35.26	21.8 87.0 38.79	23.0 110.0 41.38	23.64 117.80 36.89
Z-Furan	1/3000	B. L. (cm) B. W. (g) Vol-N (mg%)	24.2 120.0 44.23	25.4 140.0 39.47	24.2 137.0 37.03	22.0 103.0 40.42	22.2 90.0 34.71	23.60 118.00 39.17
	1/10000	B. L. B. W. Vol-N	26.0 163.0 35.39	24.8 142.0 47.63	23.0 103.0 56.19	21.8 90.0 56.60	23.6 115.0 54.02	23.84 112.60 49.97
	1/30000	B. L. B. W. Vol-N	24.6 135.0 43.01	26.6 168.0 50.35	22.4 103.0 47.76	23.2 112.0 50.35	22.2 86.0 59.18	23.80 120.80 50.13
	1/50000	B. L. B. W. Vol-N	24.2 123.0 38.11	21.6 82.0 34.05	23.8 113.0 40.15	21.8 88.0 36.07	— — —	22.85 101.50 37.10
Ratio of Z-Furan and Aureomycin (total concentration)	9 : 1 (1/30000)	B. L. (cm) B. W. (g) Vol-N (mg%)	26.0 168.0 42.60	25.8 150.0 40.56	23.6 115.0 39.47	24.0 127.0 39.47	22.2 90.0 50.35	24.32 130.00 42.49
	8 : 2 (1/30000)	B. L. B. W. Vol-N	27.6 210.0 36.48	22.0 100.0 40.70	23.8 115.0 42.87	24.8 131.0 34.85	23.2 105.0 42.87	24.28 132.20 39.55
	5 : 5 (1/30000)	B. L. B. W. Vol-N	23.0 103.2 41.92	24.2 116.0 34.04	24.8 130.0 54.04	21.4 93.0 38.79	20.2 70.0 55.02	22.72 102.40 40.76
5 ppm Aureomycin containing ice	Non cover	B. L. B. W. Vol-N	26.2 159.0 43.28	23.6 119.0 41.38	24.8 145.0 37.43	23.4 115.0 46.27	22.6 93.0 38.39	24.12 126.20 41.35
	Set on cotton cover	B. L. B. W. Vol-N	27.0 170.0 39.74	23.8 123.0 47.90	24.0 110.0 44.23	22.8 100.0 37.43	23.2 105.0 39.88	24.16 121.60 41.84
Control		B. L. B. W. Vol-N	26.4 160.0 41.10	23.6 106.0 65.98	24.8 128.0 63.94	24.8 133.0 49.94	22.2 80.0 63.26	24.36 121.40 56.84

in aureomycin and Z-Furan solution.

Lateo Labrax japonicus (seigo)

1	2	3	4	5	6	7	Average
—	28.2	26.0	21.4	23.0	19.8	19.8	23.03
—	250.0	192.0	110.0	125.0	95.0	95.0	114.50
—	13.78	22.89	16.37	10.98	22.48	24.52	18.50
36.8	27.6	24.0	24.6	21.6	21.0	19.6	25.03
485.0	225.0	145.0	185.0	122.0	105.0	98.0	195.00
27.92	15.69	17.98	20.44	28.74	28.46	19.76	22.71
35.6	28.6	27.8	24.0	23.4	20.2	20.0	25.66
475.0	272.0	210.0	140.0	140.0	90.0	100.0	203.85
26.97	19.14	10.23	15.01	15.01	15.14	16.37	16.84
36.2	27.2	24.6	24.2	21.4	21.6	18.3	24.79
495.0	222.0	165.0	157.0	102.0	108.0	58.0	186.73
25.88	15.01	15.28	15.28	13.92	15.82	15.96	16.74
34.0	26.8	26.0	23.1	21.8	20.4	17.6	24.24
415.0	212.0	198.0	137.0	105.0	93.0	67.0	175.29
28.05	15.01	17.73	15.01	17.32	16.50	21.80	18.77
30.8	26.4	24.6	21.2	22.4	21.4	—	24.47
320.0	303.0	172.0	108.0	100.0	95.0	—	183.00
18.00	24.52	24.52	23.84	15.01	21.80	—	21.28
35.0	28.0	26.2	23.8	21.6	22.4	19.4	25.20
480.0	250.0	183.0	145.0	108.0	110.0	87.0	194.71
28.33	21.94	18.54	18.40	19.36	15.28	19.08	20.13
35.2	30.8	26.8	23.6	20.8	20.0	19.8	25.29
425.0	325.0	205.0	150.0	98.0	90.0	80.0	191.14
26.02	19.49	20.58	21.85	16.50	17.56	25.88	21.17
32.7	27.8	25.8	22.6	20.6	20.4	17.6	23.93
390.0	233.0	203.0	127.0	100.0	85.0	65.0	171.86
26.15	20.44	19.36	16.37	13.65	27.65	17.73	20.19
33.8	27.4	25.6	22.4	21.8	20.4	19.6	24.43
390.0	268.0	165.0	123.0	112.0	87.0	73.0	174.00
26.56	16.50	20.44	19.08	15.41	20.31	19.08	19.63
33.8	33.6	26.2	25.2	21.8	19.6	18.4	25.80
463.0	370.0	198.0	175.0	118.0	85.0	75.0	212.00
25.61	15.14	16.77	15.01	9.03	17.59	18.13	16.75
33.7	30.6	26.6	23.8	22.4	20.4	21.0	25.79
510.0	328.0	205.0	147.0	112.0	92.0	93.0	212.42
24.79	13.78	16.37	16.23	11.20	16.50	13.73	16.66
34.2	29.8	25.4	22.6	22.2	20.8	18.4	24.77
422.0	282.0	170.0	132.0	110.0	92.0	65.0	181.86
27.24	17.59	16.37	18.40	17.73	13.78	19.35	18.64
32.6	27.2	25.6	22.6	21.6	18.2	18.9	23.81
363.0	238.0	196.0	123.0	112.0	71.0	70.0	167.57
33.76	16.37	24.52	26.42	21.53	34.71	23.16	25.78

Table 5. Preservability of the fish immersed in aureomycin and Z-Furan solution.

(No. 3)

Chemicals	Concentration	Fish kind		Lepidotrigla microptera (kanagashira)						Penacus orientalis(kōraiebi)					
		Sample No.	Quality	Average					Average						
				1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	Average	
Aureomycin	1/ 10000	B.L.(cm) B.W.(g) Vol-N(mg%)	19.8	20.0	19.0	21.8	21.0	20.32	26.0	23.8	24.4	23.6	23.2	24.20	
			78.0	75.0	67.0	97.0	81.0	79.60	90.0	70.0	78.0	68.0	63.0	73.80	
			23.84	18.40	18.68	15.01	19.08	19.00	44.23	36.75	44.91	38.39	40.56	40.97	
	1/ 30000	B.L. B.W. Vol-N	21.4	19.4	20.4	20.4	19.4	20.20	22.8	22.4	23.2	23.0	23.2	22.92	
			97.0	77.0	78.0	82.0	73.0	81.40	57.0	62.0	67.0	67.0	62.0	63.00	
			20.44	17.73	13.65	14.87	18.13	16.96	38.66	40.83	44.91	43.82	36.75	40.99	
	1/ 50000	B.L. B.W. Vol-N	21.0	19.2	18.8	19.4	21.6	20.00	22.6	21.2	24.6	22.8	24.2	23.08	
			92.0	68.0	58.0	65.0	93.0	75.20	55.0	53.0	70.0	57.0	73.0	61.60	
			17.05	21.26	16.37	14.33	19.08	17.62	40.56	49.02	40.15	46.27	47.63	50.73	
	1/100000	B.L. B.W. Vol-N	19.2	19.8	19.4	20.6	19.8	19.76	22.0	23.4	24.0	24.0	23.8	23.44	
			75.0	67.0	70.0	80.0	90.0	74.40	57.0	58.0	77.0	68.0	68.0	65.60	
			21.12	24.52	17.73	17.73	15.01	19.22	37.84	49.77	46.95	47.63	47.36	45.91	
5ppm Aureomycin containing ice	non cover	B.L (cm) B.W (g) Vol-N(mg%)	21.2	19.6	19.6	19.8	18.8	19.80	25.4	23.6	24.6	23.8	24.8	24.44	
			90.0	66.0	75.0	72.0	65.0	73.20	87.0	72.0	74.0	72.0	75.0	76.00	
			16.64	18.13	15.55	19.56	15.65	16.67	41.92	54.56	58.23	47.63	41.38	48.74	
	set on cotton cover	B.L. B.W. Vol-N	20.2	20.0	20.0	20.6	21.2	20.40	24.0	24.0	26.0	22.4	24.0	24.08	
			77.0	77.0	82.0	80.0	87.0	80.60	71.0	68.0	83.0	61.0	73.0	71.20	
			22.75	20.71	22.48	17.73	14.87	19.71	46.27	40.56	50.48	41.51	44.91	44.75	
Control		B.L. B.W. Vol-N	19.8	21.2	21.0	21.2	18.8	20.40	23.6	26.6	24.0	24.4	26.0	24.92	
			70.0	85.0	75.0	87.0	63.0	76.00	65.0	90.0	66.0	73.0	90.0	76.80	
			54.42	28.74	23.16	25.61	24.11	31.21	77.67	66.66	84.33	65.98	62.67	71.46	

Ⅱ Aureomycin, Hinokitiol-Na による試験

a. 試験方法

本試験は二隻曳機船底曳網漁船（手繰船）により実施し、試験開始は1958年6月13日である。

船上処理は Table 6 の如く各種濃度に調製した Aureomycin（純末使用）溶液（現場の海水で溶解）及び Hinokitiol-Na 溶液（Hinokitiol-Na は常水に難溶のため予め 1/10 NaOH 10cc にて溶解した後全量を蒸溜水で 50cc とし、1/10 HCl にて PH

5.8, に調製、これを現場の海水で稀釈）を各 5 L, 20L 容の桶に用意し漁獲された白グチ10〜15尾宛を直ちに溶液中に2〜3分間浸漬する。後中仕切した魚箱に並べパーチメントペーパーで覆い普通水を施して魚箱中に氷藏した。尚魚箱内に於ては底部から3段目に各処理区の魚箱を並列に置き貯藏条件が一定となる如く務めた。船内保藏期間は30°C に於て17日間である。各処理区の薬品効果の判定は10尾について官能的観察（業者の査定も採用した）と筋肉部の Vol-N（高温蒸溜法）の測定値をもって表わした。

Table 6. The concentration of aureomycin and sodium hinokitolate solution in immersion of the *Nibea argentata* (shiroguchi).

Fish-name	<i>Nibea argentata</i> (shiroguchi)	
Time of immersion	2—3minutes	
Days of storage after treatment	17	
Chemicals	Aureomycin	sodium hinokitolate
Concentration	1/10000	1/10000
	1/30000	1/30000
	1/50000	1/50000
Note	Dissolve with sea-water	Dilute with sea-water after dissolve with N/10 NaOH

b. 結果

Aureomycin 溶液或は Hinokitiol-Na 溶液に浸漬し船内保藏後の白グチの鮮度は Table 7 に示す如く Aureomycin 浸漬区は魚体表面の粘質物殆んどなく体色鮮明、眼球も又良好であって全般的に Hinokitiol-Na 浸漬区より優っている。尚 Hinokitiol-Na 浸漬区は対照区と比較すれば良好の感を得るが、特に著しい効果あるものとは云い難い。一方 Table 8 に示す如く Vol-N 量の測定値についても

Aureomycin 浸漬区はある程度腐敗の進行が抑制されているがHinokitiol-Na浸漬区は Aureomycin 浸漬区に比較して測定値多くむしろ対照区に近似した値を示している。従って白グチについての Hinokitiol-Na 溶液浸漬処理は2〜3分間の浸漬時間をもってしては殆んど効力を示さない。又 Aureomycin 溶液浸漬処理区の中にあって最適有効濃度の決定は Vol-N 量測定値の平均値から、これを見極めることは出来ない。

Table 7. Sensuous judgement of the quality of *nibea argentata* (shiroguchi) immersed in aureomycin and sodium hinokitolate solution.

Chemicals name Concentration Quality	Aureomycin			Sodium hinokitolate			Control
	1/10000	1/30000	1/50000	1/10000	1/30000	1/50000	
Body colour	Clear	Clear	Clear	Discolour	Discolour	Discolour	Discolour
Eye balls	Good	Good	Congested	Congested	Congested	Congested	Congested
slime	—	—	±	+	+	+	++
Abdomen	Good	Good	Good	Slightly soft	Slightly soft	Slightly soft	soft
Stale odour	—	—	—	—	—	—	±

III Aureomycin による試験

a. 試験方法

本試験は二隻曳手繰船により実施し、試験開始は1958年11月19日～21日である。船上処理は浸漬処理区については10, 20, 40 及び80 ppm の Aureomycin を含有する溶液（本試験には FD ; Aureomycin 10 %, クエン酸10%, 塩化ナトリウム80%—を使用し溶液調製は現場の海水をもって行った）30L を4斗

樽（約70L 容）に夫々用意し、漁獲されたイボダイ（体長14～16cm, 体重90～100g）2箱分（約50kg）を直ちにこれに2分間浸漬後魚箱に詰める。一方撒布処理区は常法によって魚箱に詰めた後10, 20, 40 及び80 ppm の Aureomycin 溶液を1箱当り 1L 宛如露にて上より均一に撒布する。浸漬及び撒布処理した魚箱は Table 9 の如くパーチメントペーパー、ポリエチレン或はパネロン等で覆い、魚箱に搬入し、Aureomycin 5 ppm 含有氷或は普通氷をもって1箱毎に施氷し保藏した。エソ（ワニエソ）も同様な

Table 9. The method of treatment of the fish with aureomycin.

Treatment		Common ice		5ppm aureomycin containing ice		
		Parchment paper		Non cover		
Immersion	10 ppm	○		○		
	20 ppm	○	●	○	●	
	40 ppm	○	●	○	●	
	80 ppm	○		○		
		Common ice		5ppm aureomycin containing ice		
		Parchment paper	Polyethylen	Parchment paper	Panelon	Non cover
Spray	10 ppm	○	○	○	○	○
	20 ppm	○ ●	○ ●	○ ●	○ ●	○ ●
	40 ppm	○ ●	○ ●	○ ●	○ ●	○ ●
	80 ppm	○	○	○	○	○
Control		Common ice			5ppm aureomycin containing ice	
		Parchment paper	Panelon	Polyethylen	Non cover	
		○ ●	○ ●	○ ●	○	

Note : ○-----*Psenopsis anomala*(Ibodai)

●-----*Saurida tumbil*(Wanieso)

Parchment paper

Polyethylen

Panelon

} Used for cover of fish-box.

Common ice,

5ppm aureomycin containing ice

} Coarsely cracked ice.

Used for cold storage of fish in hold.

Table 10. Days of storage in fish

Conc. of C.T.C	Treatment	Kind of coarsely cracked ice	Kind of cover	Day of fishing				
				18. Nov.	19. Nov.	20. Nov.	21. Nov.	
10ppm	Control	Common ice	Parchment paper					○
	"	"	Panelon					○
	"	"	Polyethylen					○
	"	C.T.C ice	Non cover					○
	Immersion	Common ice	Parchment paper					○
	"	C.T.C ice	Non cover					○
	Spray	Common ice	Parchment paper					○
	"	"	Polyethylen					○
	"	C.T.C ice	Parchment paper					○
	"	"	Panelon					○
	"	"	Non cover					○
20ppm	Control	Common ice	Parchment paper	●				○
	"	"	Panelon	●				○
	"	"	Polyethylen	●				○
	"	C.T.C ice	Non cover					○
	Immersion	Common ice	Parchment paper	●				○
	"	C.T.C ice	Non cover	●				○
	Spray	Common ice	Parchment paper	●				○
	"	"	Polyethylen	●				○
	"	C.T.C ice	Parchment paper	●				○
	"	"	Panelon	●				○
	"	"	Non cover	●				○
40ppm	Control	Common ice	Parchment paper					○
	"	"	Panelon					○
	"	"	Polyethylen					○
	"	C.T.C ice	Non cover					○
	Immersion	Common ice	Parchment paper	●				○
	"	C.T.C ice	Non cover	●				○
	Spray	Common ice	Parchment paper	●				○
	"	"	Polyethylen	●				○
	"	C.T.C ice	Parchment paper	●				○
	"	"	Panelon	●				○
	"	"	Non cover	●				○
80ppm	Control	Common ice	Parchment paper					○
	"	"	Panelon					○
	"	"	Polyethylen					○
	"	C.T.C ice	Non cover					○
	Immersion	Common ice	Parchment paper					○
	"	C.T.C ice	Non cover					○
	Spray	Common ice	Parchment paper					○
	"	"	Polyethylen					○
	"	C.T.C ice	Parchment paper					○
	"	"	Panelon					○
	"	"	Non cover					○

Note ○-----*Ps2nopsis anomala* (Ibodai)

×-----The sampling of Ibodai of upper part or

C.T.C ice ; 5ppm aureomycin containing ice.

Table 11. Sensous judgment of the quality of *Psenopsis anomala*

Treatment	Kind of ice	Kind of cover	Quality	Slime				Stale odour			
			Aureomy- cin ppm	10	20	40	80	10	20	40	80
Immersion	Co. ice	Parch		++	+	+	++	++	++	+	++
	C.T.C ice	Non		++	++	+	+++	++	++	+	+++
Spray	Co. ice	Parch		++	+	±	+	++	++	+	+
	”	”	a	++		+		++		+	
	”	”	b	++		++		++		++	
	”	Poly		++	+	+	++	+++	+++	++	+++
	C.T.C ice	Parch		++	+	+++	++	+++	+++	++	++
	”	”	a	++		++		+++		++	
	”	”	b	++		++		++		++	
	”	Pane		+	++	+	+	++	++	++	+++
	”	Non		+++	+	+	++	+++	+	++	++
	”	”	a	+++		++		+++		++	
	”	”	b	+++		++		+++		++	
Control	Co. ice	Parch		++		++	++	++	+	+++	+++
	”	”	a	+++		+++		+++		+++	
	”	”	b	+++				+++			
	”	Pane		+	+	+	+++	+++	++	+	++
	”	Poly		++	+	+		+++	++	++	++
	C.T.C ice	Non		++	+	+	+	+++	++	++	++
	”	”	a	+++		++		+++		+++	
	”	”	b	+++		++		+++		+++	

Note ; Co.ice ----- Common ice,
C.T.C ----- 5 ppm aureomycin containing ice.

Parch ----- Parchment paper,
Non ----- Non cover,
Poly ----- Polyethylen,
Pane ----- Panelon,

immersed in aureomycin solution or spread with aureomycin solution.

Turbidity of eye balls				Stench and discolouration of gills			
10	20	40	80	10	20	40	80
White turbid Sunken	White turbid	Slightly white turbid	Sunken	++	++	++	++
Slightly white turbid	Slightly white turbid	Slightly white turbid	Congested	++	++	+	++
Slightly white turbid	Slightly white turbid	Sunken	Clear	++	++	++	++
Unclear		Unclear					
Congested		Congested	Slightly white turbid				
White turbid	White turbid sunken	Slightly white turbid sunken	White turbid	++	++	++	++
Slightly white turbid	Slightly white turbid sunken	White turbid sunken		++	++	++	++
Sunken		Sunken					
Sunken		Sunken					
Slightly white turbid sunken	Slightly white turbid sunken	Sunken	Sunken	++	++	++	
White turbid sunken	Slightly white turbid	Slightly sunken	White turbid sunken	++	++	++	++
Sunken		White turbid sunken					
Sunken		Congested					
Clear	Clear	Slightly white turbid	White turbid sunken				++
Unclear		Unclear					
Unclear							
Clear	White turbid sunken	Slightly sunken	White turbid sunken	++	++	++	++
White turbid	Clear Slightly sunken	Clear	White turbid sunken		++	+	+
Sunken	Slightly white turbid	Clear	Slightly white turbid	++	++	++	++
Unclear		Sunken Unclear					
Unclear		Sunken Unclear					

a : The sample of upper part in fish-box.

b : The sample of lower part in fish-box.

(This is sample take out fish hold)

処理法によって 20 ppm 及び 40 ppm について行った。処理区分は Table 9 の如くである。船内保藏期間は17日～15日間で、試験品は漁船の帰港後直ちに-2°C の冷蔵室中に搬入し各魚箱毎に古い氷及びカバーを除き、新たなポリエチレンにて覆い普通水を施して放置した。1 夜経過の後第 1 回目の分析試料を一部採取し、残部はそのまま置き 7～8 日経過後に第 2 回目の試料を採取した。試料採取に当っては魚箱の木部に接する側面の 1 列を除いて魚箱 1/2

の面積範囲から任意に50尾程度抜き取り実験室に搬入後その中より20尾を抽出した。尚エソは大型（体長45～50 cm，体重800～1200 g）で 1 箱中の尾数が少量であるため 1 回の分析には 4 尾を採取した。

Vol-N 定量のための筋肉採取は抽出した尾数全部を水道水にて洗滌後 3 枚に卸し腹部を除いた筋肉を肉挽機にて細切し、混和の後一定の肉量（10 g）を 2 個の 5 %トリクロール醋酸 30 cc を入れた管瓶に夫々投入し以下、型の如く高温蒸溜法により定量を

Table 12. Preservability of *psenopsis anomala* immersed

Aureomycin ppm	Treatment	Immersion		Spray							
	Kind of ice	Co. ice Parch	C.T.C ice Non	Co. ice Parch			Co. ice Poly	C.T.C. ice Parch			C.T.C ice Pane
	Kind of cover										
				a	b			a	b		
10		mg%	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%
	1	25.86	21.96	36.38	42.49	45.54	45.88	27.39	39.44	39.10	28.91
	2	25.53	24.67	41.13	40.96	46.73	46.73	27.22	38.23	40.28	30.10
	Average	25.70	23.32	38.76	41.73	46.14	46.31	27.31	38.85	39.69	29.51
20		mg%									
	1	22.47	22.15	30.78			33.50	28.91			37.40
	2	21.28	23.32	29.76			33.67	28.91			37.74
	Average	21.88	22.73	30.27			33.59	28.91			37.57
40		mg%									
	1	16.50	17.71	29.76	32.31	37.74	26.37	27.73	40.79	36.04	22.13
	2	17.37	19.58	23.82	30.61	39.44	25.52	25.52	33.15	35.70	21.96
	Average	16.94	18.65	26.79	31.46	38.59	25.95	26.63	36.97	35.88	22.05
80		mg%									
	1	18.73	22.13	23.82			27.73	23.83			19.41
	2	17.09	22.13	22.47			27.22	20.94			18.73
	Average	17.89	22.13	23.15			27.48	22.39			19.07
Average of Vol- basic—N of 10,20,40, and 80ppm		20.60	21.71	29.74			33.33	26.31			27.05

Note : Co. ice ----- Common ice.
C.T.C. ice-----5ppm aureomycin containing ice.
Parch ----- Parchment paper.

Non-----Non cover.
Poly-----Polyethylen.
Pane-----Panalon,

行った。

イボダイは魚箱に詰める際、はじめ魚箱の底部一面に魚体をねかせて並べ次にその上に立てて並べる。従って本操作の如く魚箱に魚体を詰め終った後 Aureomycin 溶液を撒布した場合は当然下部の魚体と上部の魚体には鮮度に差異が生ずるはずである（この場合底部に並べた魚体にも直接撒布すれば理想的であるが、実際の操業に於ては操作煩雑となり2回撒布は困難である）。そこでこれを確認するた

め前に記した50尾以外の魚体とは別個に上部及び下部より10尾宛採取し分析に供した。イボダイ、ワニエソの漁獲薬品処理後分析に供するまでの保藏期間は Table 10 の如くである。

荷魚箱について従来の木製魚箱と近年使用される様になった金属魚箱との比較をイボダイ、レンコダイを試験魚として同時に行った

b. 結 果

10, 20, 40及び80ppm Aureomycin 溶液浸漬処

in aureomycin solution or spread with aureomycin solution.

Control										
C.T.C. ice Non			Co. ice Parch			Co. ice Pane	Co. ice Poly	C.T.C. iec Non		
a	b		a	b				a	b	
mg%	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%
29.76	34.00	35.70	40.79	47.24	45.54	36.55	32.48	27.39	36.21	34.34
18.73	34.51	36.21	39.61	47.58	47.58	39.10	43.51	26.37	44.36	35.19
24.25	34.26	35.96	40.20	47.71	46.56	37.83	38.00	26.88	40.29	34.77
20.43			31.12			43.85	37.40	25.52		
20.26			38.59			27.22	34.85	25.18		
20.35			34.86			35.54	36.13	25.35		
28.22			34.34			31.29	32.31	24.67		
23.82			31.80			39.10	38.91	22.13		
26.02			33.07			35.20	35.62	23.40		
23.52			43.85			61.50	39.10	40.96		
23.82			39.80			44.19	37.23	39.44		
24.67			41.48			52.85	38.17	40.20		
23.82			37.40			40.35	36.98	28.96		

a : The sample of upper part in fish-box.

b : The sample of lower part in fish-box,

(This is sample take out fish hold)

Table 13. Sensous judgment of the quality of *psenopsis anomala*

Treatment	Kind of ice	Kind of cover	Quality	Slime				Stale odour			
			Aureomy-cin ppm	10	20	40	80	10	20	40	80
Immersion	Co. ice	Parch		≡ ≡~≡	≡	≡		≡ ≡~≡	≡	≡	
	C.T.C ice	Non		≡ ≡~≡	~≡	≡		≡ ≡~≡	≡~≡	≡~≡	
Spray	Co. ice	Parch		≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡~≡
	”	”	a	≡		≡		≡		≡	
	”	”	b	≡		≡		≡		≡	
	”	Poly		≡	≡	≡~≡	≡~≡	≡	≡	≡	≡
	C.T.C ice	Parch		≡	≡	≡	≡~≡	≡	≡	≡	≡~≡
	”	”	a	≡	≡≡	≡		≡		≡	
	”	”	b	≡		≡		≡		≡	
	”	Pane		≡	≡~≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
	”	Non		≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
	”	”	a	≡		≡		≡		≡	
	”	”	b	≡		≡		≡		≡	
Control	Co. ice	Parch		≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
	”	”	a	≡				≡			
	”	”	b	≡				≡			
	”	Pane		≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
	”	Poly		≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
	C.T.C. ice	Non		≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
	”	”	a	≡		≡		≡		≡	
	”	”	b	≡		≡		≡		≡	

immersed in aureomycin solution or spread with aureomycin solution.

Turbidity of eye balls				Stench and discolouration of gills			
10	20	40	80	10	20	40	80
White turbid	White turbid	Slightly white turbid	Slightly white turbid	+++	+++	++	+++
White turbid	White turbid	Slightly white turbid	Slightly white turbid	+++	+++	+++	+++
White turbid	White turbid	White turbid	White turbid	+++	+++	+++	+++
"		"		+++		+++	
"		"		+++		+++	
Badly white turbid	Badly white turbid	Badly white turbid	White turbid	+++	+++	+++	+++
White turbid	White turbid	White turbid	White turbid	+++	+++	+++	+++
"		Badly white turbid		+++		+++	
"		"		+++		+++~+++	
White turbid	Badly white turbid	White turbid	White turbid	+++	+++	+++	+++
White turbid	Slightly white turbid	Slightly white turbid	White turbid	+++	+++	+++	+++
"		"		+++			
"		"		+++		+++	
White turbid	Badly white turbid	Badly white turbid	Badly white turbid	+++	+++	+++	+++
"		"		+++			
"		"		+++			
Badly white turbid	Badly white turbid	Badly white turbid	Badly white turbid	+++	+++	+++	+++
Badly white turbid	White turbid	Badly white turbid	Badly white turbid	+++	+++	+++	+++
White turbid		White turbid	White turbid	+++		+++	+++
Badly white turbid	Congested and white turbid	"		+++		+++	
"		"		+++		+++	

(Storage in ice room for 7~8 days at -2°C)

理，同溶液撒布処理及び 5 ppm Aureomycin 氷施氷によるイボダイの鮮度保持は，第 1 回目の試料（魚鱗より搬出後 1 夜冷蔵庫に放置）について官能的観察によりこれを総体的に見ると Table 11 の如く撒布法或は浸漬法は無処理に比して効果のあることを認め，浸漬法は撒布法に比し更に有効であることを認めた。しかし撒布法に於ても 5 ppm Aureomycin 氷にて施氷するときは特に直接施氷区及びパネロン使用区は良好な成績を示している。一方筋肉中の Vol-N 量から見ると Table 12 の如く浸漬区，撒布後 5 ppm Aureomycin 氷施氷区は他の処理区に比して増加率少なく腐敗の進行が抑制されていることを示している。又浸漬法の場合これに更に 5

ppm Aureomycin 氷を施氷してもその効果はあまり無い様であるが，撒布法の場合に於てはその有効性を示している。一方浸漬或は撒布を行わず直接 5 ppm Aureomycin 氷のみで施氷しても鮮度保持はある程度可能である。しかしこの場合氷を直接魚体に触れしめることは魚種によって褪色の原因となり商品（市場）価値を低下さす結果となる恐れもあるので普遍性ある処理法とは云い難い。

次に 10, 20, 40 及び 80 ppm の濃度別についての各処理法を比較すると，10 ppm 及び 20 ppm の低濃度溶液の撒布のみは効力を示さないが 40 ppm 及び 80 ppm の高濃度溶液を撒布した場合は効果あることを認める。又撒布後 5 ppm Aureomycin 氷

Table 14. Preservability of *psenopsis anomala* immersed

Aureomycin ppm	Treatment Kind of ice Kind of cover	Immersion		Spray							
		Co. ice	C.T.C	Co. ice			Co. ice	C.T.C. ice			C.T.C
		Parch	ice Non	Parch			Poly	Parch			ice Pane
				a	b			a	b		
10	1	48.94	45.83	67.44	64.73	73.21	82.54	57.76	63.36	55.22	59.46
	2	50.97	43.17	68.45	65.23	68.62	83.22	58.61	60.99	54.88	57.76
	Average	49.73	44.53	67.95	64.98	70.92	82.88	58.19	62.18	55.05	58.61
20	1	47.07	47.41	59.12			78.13	61.84			79.82
	2	45.71	47.58	47.92			75.58	64.55			78.81
	Average	46.39	47.50	53.52			76.86	63.20			79.32
40	1	42.15	46.22	64.04	66.25	70.32	62.34	66.76	65.40	68.11	58.44
	2	42.83	46.22	61.16	64.55	73.03	62.85	66.25	64.55	66.25	54.37
	Average	42.49	46.22	62.60	65.40	71.68	62.60	66.51	64.98	67.18	56.41
80	1	39.10	43.85	45.54			56.07	49.28			57.76
	2	39.78	43.34	46.73			49.28	50.47			56.06
	Average	39.44	43.60	46.14			52.68	49.88			56.91
Average of vol-basic-N of 10, 20, 40, and 80 PPM		44.51	45.46	57.53			68.76	59.45			62.81

Note : Co. ice ----- Common ice,Non-----Non cover.
C.T.C. ice---- 5 ppm aureomycin containing ice, Poly----Polyethylen.
Parch ----- Parchment paper, Pane----Panelon,

の直接施氷は 10 ppm, 20 ppm のときは極めて有効であるが, 40ppm, 80 ppm は直接その効果は現われない。一方浸漬又は撒布後にパーチメントペーパー, ポリエチレン, パネロンの被覆は Aureomycin 氷にて追氷する場合にのみポリエチレンは Aureomycin の効果を阻害する様であるが, その他の処理区については保藏上被覆材質による特別な差異はない。

次に 10 ppm, 40 ppm 溶液撒布処理に於ける魚箱中の上部と下部の魚体の鮮度を比較すると Vol-N の測定値から見て上部は下部よりわずかに少ない。しかし上部に於てすらその測定値は既に初期腐敗の域に達しているため僅少差の Vol-N の値をもって

上部と下部の鮮度の差を明確にすることは出来ない。従って上部に撒布した Aureomycin 溶液が魚箱の底部まで浸透しているかどうかこれを判別することは出来ない。尚上下を混合して採取したものの Vol-N 量は上下を各々別に採取した同区の測定値より小さい値を示しているが, これは前者は後者より 2~3 日間早く採取したため冷蔵室中の貯蔵期間の相異が主な原因である。

次に魚箱より搬出後冷蔵室 (-2°C) に魚体を放置 (7 日~8 日間) した場合の貯蔵試験の結果について見ると Table 13 に示す如く全般的に鮮度の低下度進行し, Vol-N も Table 14 の如く増加を示している。その増加量は夫々水揚げ直後の魚体につい

in aureomycin solution or spread with aureomycin solution.

Control										
C.T.C. ice Non			Co. ice Parch			Co. ice Pane	Co. ice Poly	C.T.C. ice Non		
a	b		a	b				a	b	
50.97	52.33	52.67	66.59	71.34	73.03	73.21	76.43	46.05	61.16	61.16
53.18	50.97	60.14	67.94	67.94	71.34	75.41	73.72	62.51	57.59	61.16
52.08	51.65	56.41	67.27	69.64	72.19	74.31	75.08	54.28	59.38	61.16
57.76			74.73			65.06	69.64	59.46		
66.25			71.68			66.25	69.98	86.27		
62.01			73.21			65.66	69.81	72.87		
67.27	66.93	80.33	62.18			91.36	82.88	66.42	59.46	63.19
66.25	69.64	78.47	62.34			88.82	81.52	62.85	57.76	61.24
66.76	68.29	79.40	62.26			90.09	82.20	64.64	58.61	62.26
64.04			78.98			99.68	72.19	76.94		
62.01			79.82			101.89	75.07	49.62		
63.03			79.40			100.79	73.63	63.28		
60.97			73.29			82.71	75.18	63.77		

a : The sample of upper part in fish-box. (Storage in ice room for 7~8 days at -2°C)
 b : The sample of lower part in fish-box.

Table 15. Sensous judgment of the quality of *saurida tumbil* took out fish hold.

Treatment	Kind of ice	Quality		Slime		Stale odour		Turbidity of eyes		Stench and dis-colouration of gills	
		Kind of cover	Aureomycin ppm	20	40	20	40	20	40	20	40
Immersion	Common ice	Parchment paper		+	+	+	+	Congested or white turbid	Slightly white turbid	+	+
	C.T.C ice	Non cover		+	+	+	+	Congested sunken white turbid	Slightly congested	+	+
Spray	Common ice	Parchment paper		+	+	+	+	Congested or white turbid	White turbid sunken	+	+
	"	Polyethylen		+	+	+	+	Congested sunken	Congested sunken	+	+
	C.T.C ice	Parchment paper		+	+	+	+	Congested or white turbid sunken	Congested sunken	+	+
	"	Panelon		+	+	+	+	Slightly sunken	Congested	+	+
	"	Non cover		+	+	+	+	very congested	Congested slightly sunken	+	+
Control	Common ice	Parchment paper		+	+	+	+	Slightly congested		+	+
	"	Panelon		+	+	+	+	Slightly whitish		+	+
	"	Polyethylen		+	+	+	+	Slightly readish		+	+

Note : C.T.C ice----- 5 ppm aureomycin containing ice.

Table 16. Preservability of *saridz tmbil* immersed in aureomycin solution or spread with aureomycin.

Treatment	Kind of ice	Quality		Slime		Stale odour		Turbidity of eyes		Stench and dis-colouration of gills	
		Kind of cover	Aureomycin ppm	20	40	20	40	20	40	20	40
Immersion	Common ice	Parchment paper		+	+	+	+	White turbid	White turbid	+	+
	C.T.C. ice	Non cover		+	+	+	+	White turbid	White turbid	+	+
Spray	Common ice	Parchment paper		+	+	+	+	White turbid	White turbid	+	+
	"	Polyethylen		+	+	+	+	White turbid	White turbid	+	+
	C.T.C. ice	Parchment paper		+	+	+	+	White turbid	White turbid	+	+
	"	Panelcn		+	+	+	+	White turbid	White turbid	+	+
	"	Non cover		+	+	+	+	White turbid	White turbid	+	+
Control	Common ice	Parchment paper		+	+	+	+	White turbid	White turbid	+	+
	"	Panelon		+	+	+	+	White turbid	White turbid	+	+
	"	Polyethylen		+	+	+	+	White turbid	White turbid	+	+

Note : C.T.C. ice.....5 ppm aureomycin containing ice

.(Storage in ice room for 7~8 days at -2°C)

Table 17. Comparison of wooden fish-box and metallic

	Kind of fish-box	Kind of ice	Kind of cover	Body colour	Slime	Stale odour
<i>Psenopsis anomala</i> (Ibodai)	Wooden box	C.T.C. ice	Panelon	Discolour	+++	+++
	Wooden box	Common ice	Parchment paper	Discolour	+++	+++
	Metallic box	C.T.C. ice	Panelon	Discolour	++	++
	Metallic box	Common ice	Parchment paper	Discolour	++	++
<i>Taivs hypselosoma</i> (Lenkodai)	Metallic box	C.T.C. ice	Panelon	Discolour	++	++
	Metallic box	C.T.C. ice	Non cover	Discolour	++	++

Note : C.T.C. ice ----- 5ppm aureomycin containing ice.

での測定値の約2倍量を示している。即ち船上で処理した Aureomycin 溶液の浸漬或は撒布は、この貯蔵期間及び貯蔵温度内に於て有効性を持続していると考えよう。

次にエソ (ワニエソ) について 見ると Table 15, Table 16 の如く Aureomycin 処理区は無処理と大差なく特に効力を示していない。即ちワニエソに関しては 20~40 ppm の濃度に於ては浸漬或は撒布処理を施さなくとも充分鮮度を保ち得ると云える。又冷蔵庫貯蔵後に於ても同様で、この時期に至って始

めて初期腐敗の限界に達している。従ってこの期間内に於ては判定は困難であって、Aureomycin 処理の効果はその後の時期に現われて来るものかも知れないが、大型のエソは鮮度の低下し難い肉質と思われる。

魚箱試験については少数例ではあるが Table 17 の如く金属魚箱は木製魚箱に比し良好なる結果を得、且つ金属魚箱に 5 ppm Aureomycin 氷を併用すれば従来の木製魚箱に比較し約2倍の鮮度保持効果がある。

結

語

本試験は著者の一人浜田が乗船し実施に当たったが、漁獲物の薬品処理は実際の操業上に適用し得られる範囲を限度とした。従って薬品溶液に魚体を浸漬する時間も2~3分間であり、撒布の場合に於ても1回のみを限度としたのである。

又薬品処理は漁獲物中試験に供し得られるだけの同一魚種が揃わぬことや、処理区分が多数に亘るため同一に処理し得ないこと等のため同一魚種であっても処理日数に1~3日間の差異がある。この時間的差異はその後の長期の保藏期間に対して無視出来得るとしても魚箱内に於ける位置の相違は魚体の鮮度に少なからぬ影響を及ぼすものである。事実吾々が度々経験した所でも魚箱の上段、中段、下段では夫々鮮度が極度に異り特に下段の魚体の悪変度は大

きい。勿論下段の漁獲物は操業初期のものであり従って貯蔵期間も又最も長いから鮮度低下の甚だしいものとなるが、これを現在の漁船の操業方式から見て防止する事は出来ない。そこで本試験に於ては魚箱内の位置差を出来得る限り小さくする様各処理区の魚箱を中央部に集めたのであるが魚箱の収容力に限度があるため各魚箱は厳密には同一条件下に置かれていない。又魚体の大きさも異り、魚種も夫々異なるから、Z-Furan, Hinokitiol-Na, Aureomycin の最適有効濃度或は濃度別による効力の比較を分析した Vol-N の測定値の平均値のみをもって決定することは出来ない。従って吾々が得た結果は大凡の傾向を示すもので、これが普遍性あるものとするためには尚多数の実験例をあげなければならないと考える。

fish-box by senseous judgment and volatile basic-N.

Abdomen	Colour of eyes	Colour of gills	T.L (cm)	B.W (g)	Vol-basic-N	
					mg%	Average
Breakable 50%	Unclear	Discolour			53.01 51.48	52.25
Breakable 40%	Turbid	Discolour			78.98 78.98	78.98
Breakable 20%	Turbid	Discolour			40.79 43.34	42.07
No variation	Turbid	Discolour			57.23 55.73	56.49
No variation	Congested	Discolour	24.05	386.0	27.39 23.52	26.46
No variation	Congested	Discolour	18.05	173.0	23.69 27.39	26.54

Panelon
Parchment paper } Used for cover on fish-box.

要 約

Z-Furan, Hinokitiol-Na 及び Aureomycin 溶液の浸漬処理, Aureomycin 溶液の撒布処理或は Aureomycin 含有氷の併用による底曳網漁獲物の船内に於ける鮮度保持試験を実施した。

1. Aureomycin 10~20 ppm 溶液浸漬処理は, その時間が2~3分間であっても無処理のものに較べてある程度腐敗を延長せしめることが出来る。又該溶液の濃度が 30~100 ppm の場合は鮮度低下を抑制する効力が大きい。

2. Z-Furan 溶液或は Hinokitiol-Na 溶液の浸漬処理は前者の濃度約 300 ppm, 後者の濃度 100 ppm に於ても2~3分間の短時間浸漬は著しい効力を示さない。

3. Aureomycin 10~80 ppm 溶液の撒布処理は

同濃度溶液の浸漬処理より劣る。

4. Aureomycin 5 ppm 含有氷による氷藏は普通氷に比し腐敗の進行がある程度抑制されるが, これを Aureomycin 10~20 ppm 溶液撒布処理と併用すれば効果は増強される。

5. ポリエチレン, パネロンによる魚箱の被覆はパーチメントペーパーと比較して保藏上特別の差異はないが, Aureomycin 含有氷を使用するときはポリエチレンは好ましくない。

6. 金属魚箱は鮮度保持上木製魚箱より優る。

終りに本試験のために協力を頂いた日本水産株式会社社長崎支社並びに太洋漁業株式会社社長崎支社の関係者御一同に深謝の意を表する。

文 献

- 1) 篠山茂行他3名; 西海区水産研究所研究報告, 12 (1957)

煉製品の保藏に関する研究

篠山茂行, 浜田七郎

A Study on the Preservation of fish-Cake

By

Shigeyuki SASAYAMA and Shichiro HAMADA

西海区水産研究所業績第115号

昭和34年2月26日受理

Introduction and Summary

The authors studied on the effects of packing with celophan paper or plastic casing and preservative effects of antiseptics upon "Kamaboko" or "Sausage". Fish cake has a characteristic elasticity, so called "Ashi". They tried to show the strength of Ashi with an experimental apparatus as shown in Fig. 22.

The influence of sodium tripolyphosphate on the elasticity of fish cake (Kamaboko) has been investigated with products of *Saurida argyrophanes* (Maeso), *Nibea argentata* (Shiroguchi) and *Lepidotrigla microptera* (Kanagashira). The results are summarized as follows:

1. For the prevention of putrefaction of fish cake, rubber hydrochloride casing (Ryphan) and vinyliden chloride resin casing (Krehalon) have been effective but the sheet of celophan and polyethylene resin were not enough for the complete preservation of the products.

2. The preservative period can be extended for 42 days at $\pm 1^\circ\text{C}$, by adding the antiseptic (5-nitro-2-furfural semicarbazone; Furaskin) at the concentration of 1/30000 and packing with Ryphan. Therefore, to extend the preservative period, the antiseptics such as Furaskin must be used at the same time with packing.

3. Bacterocidal effect of nitrofurant derivatives (5-nitro-2-furfural semicarbazone; Furaskin, 5-nitro-2-furyl acrylamide; Neofuraskin) were examined in comparison with some chemicals used for food preservation such as 2,4-hexadecanoic acid (Sorbic acid) and P-hydroxybutyl benzoate.

4. The preservative effects of the antiseptics, Sorbic acid and P-hydroxybutyl benzoate are not so conspicuous.

5. The preservative period of the products after steaming which were stuffed in "Krehalon" casing under anaerobic condition could be extended for 3 days even when no antiseptic was added, as compared with the control product.

6. The strength of "Ashi" can be measured together with two methods, the breaking strain and the breaking stress. The former is indicated with the length of stretch ($L; \Delta \ell / \ell_0$) when it breaks cut with the deformation of the sample piece and the latter with the weight ($F; \text{g}/1000 \text{ cm}^2$) at the instant when the sample piece breaks cut. In the results of experiment with the products of *Saurida argyrophanes* (Maeso) and *Nibea argentata* (Shiroguchi), the former has less strength of "Ashi" than the latter and also the changes of these products in storage were found to take parallel curves, but the compound products of Guchi and Eso have shown contrapuntal curves when the ratio of mixture of both fish, Guchi and Eso, was 7:3 and 3:7 (Figs. 23, 24, 25).

7. The elasticity of Kamaboko was determined by not only pH value of jelly meat but also, moisture of products. The elasticity can be increased in 1.5~3 per cent as modulus of retraction by adding sodium tripolyphosphate ("Tarin-san") in concentration ca. 0.3 per cent.

8. pH value, volatile basic nitrogen and volatile acid have been examined to judge the quality of Kamaboko or Sau-

sage, these chemical tests have been found unsuitable for this object. However, for the purpose of preservative

effects of various antiseptic reagents upon fish cake, these analytical values can be used.

緒

魚肉煉製品は我が国特有の水産加工食品の一つであって、国民の嗜好に適し栄養的にも優れたものであるが、その欠点とするところは周知の如く貯蔵性が極めて低く鮮魚のそれと殆んど変らぬ事である。

従って水産動物筋肉蛋白質の物理的、化学的性質を究明すること、或はもっと端的に貯蔵性の高い製品に改良手段を講ずることは、煉製品がとにかく食中毒の原因と見做される防止にもなろうし、遠隔地への輸送もある程度容易となりその需要、生産も増大され水産蛋白質資源の利用度は一段と増加されるものと期待される。

かくの如き観点に立って煉製品の原料魚に関する研究、製造工程に関する研究、或は製品の変敗現象等保藏に関する研究は多数の研究者により種々の角度より実験が進められ、数多くの成果が挙げられている。その中にあって煉製品特にかまぼこの腐敗現象に関して木保¹⁾は腐敗には三つの型式があると云い、又腐敗の進行は製品の外面のみでなく内面よりも変敗を起す事を発見し前者を第二次汚染後者を第一次汚染と呼んだ。第一次汚染は製造後に於て製品中に残存する細菌に起因し、その細菌は大部分は土壌を本源とする孢子であることから、それは澱粉に由来する孢子形成耐熱性細菌がその大きな要因を占めていると云い、内山等²⁾もその事実を確認している。第二次汚染は大気中或は器物の微菌が製品の表面に落下感染することに起因する。野口³⁾、日笠⁴⁾は製品をセロファン或はポリエチレンフィルムで被覆することにより第二次汚染をある程度防止する事が出来たと報告している。

かくの如く煉製品の腐敗原因及びその機構等については逐次解明せられ、その対策も又確立されつつあるが微菌に対して培養基的要素に富める食品或

言

はかまぼこの如く形状や弾力を重んずる製品にあっては、その対策にも何等かの制約を受ける事が予想されるがこの第一次汚染、第二次汚染の防止策を講ずることが製品の貯蔵性を高める根本的処置であることは云うまでもない。

筆者も又煉製品の保藏及び品質改良に関して研究を実施して来た。その結果にはまだ検討の余地を見出すが、一応現在までの結果を取纏めたので中間報告する次第である。

煉製品の保藏研究に関して、品質の低下度を標示するには肉眼観察によるネト、ガヒの着生状況或は臭気の発生状況等所謂官能検査によって大凡の表現は出来るが、特に防腐剤等を添加してその効果を判定しようとする場合には、何かもっと具体的に表し得る方法、例えば変敗の限界を化学分析による測定値によって一定の基準を設ける事も必要となる。その分析方法としては現在揮発性塩基窒素、pH、滴定酸度、有機揮発酸、細菌数等の測定が採用されているが、煉製品は生鮮魚と異り蛋白質は加熱変性されているものであるし又製品そのものの組成にも無糖、含糖、澱粉の有無等かならずしも一様でないから変敗機構も自ら違って来る。従って上記の如き分析法によって得られた測定値をもって直ちに製品の品質或は変敗の限界を示す事は甚だ危険である。依って煉製品に於てはその製品の組成を明示する必要があるが、一定条件に於て製造された製品相互間の比較或は変化様相の検討にはこれら分析法を採用しても何等差支えないと思はれる。そこで筆者も又煉製品の保藏に関する研究に於て官能検査と併行して上記の分析法を用い変敗様相の検討のための尺度とした。尙分析法に関しては鮮度保持研究班連絡情報第二報に記載の方法にならった。

実 験 の 部

I Celopan paper と Poly ethylene resin film で包装した製品の保藏試験

一般市販の蒸薄餅等は製品をセロファンで被覆し

ているが第二次汚染防止の点から見ればそれは大して有効であるとは考えられない。そこで先づ摺身を包装資材に封じ込んだ場合第二次汚染を如何程防止する事が出来るか否か、勿論摺身の細菌による汚染

度乃至加熱後に残存する細菌の菌種，菌数等が問題となつて来るであろうが当初の試験としてセロファン紙，ポリエチレンフィルムによる包装の効果を検討した。

試験品の製造 原料魚種はシログチ単用で食塩2%，澱粉（馬鈴薯）10%，味の素0.01%，甘味料（ミツゲン）少量を含む摺上肉を径約4.5cm，長さ約20cmの棒状に手で成型し，これをセロファンの一端に置き，摺身を他方に転がし包装紙の両端が約2.5cm～3cm重なる如くに巻き，左右の両側は綿

紙で締め胴部には輪ゴムを3ヶ所に施しあたかもソーセージの如くに作りこれを30分間蒸煮し放冷後25°C±1°Cの定温に保ち分析供試品とした。ポリエチレンフィルムも又セロファンと同様に包装し，その試験区はA；対照品（無包装），B；セロファン包装，C；ポリエチレンフィルム包装，D；セロファンで包装後更にポリエチレンフィルムで包装した二重包装の4区とし，保藏期間中の製品の性状検査は官能検査，pH 値，滴定酸度，揮発性塩基窒素及び有機揮発酸量をもって表わした。（Table 1 参照）

Table 1. Preservative test of fish cake by packing.

Treatment	Kind of packing sheet	Making of fish cake
A	No packing	Fish kind : <i>Nibea argentata</i> (Shirognchi) Salt : 2% Starch : 10% Cooking time : 30min. Size of manufacture : Diameter : 4.5cm Length : 20cm Time. of storage : 117hrs Temp. of storage : 25±1°C
B	Celophan paper (No.300)	
C	Polyethylene resin film (P.E.F) (Thickness : 0.04mm)	
D	Celophan paper and poly ethylene resin film (P.E.F.)	

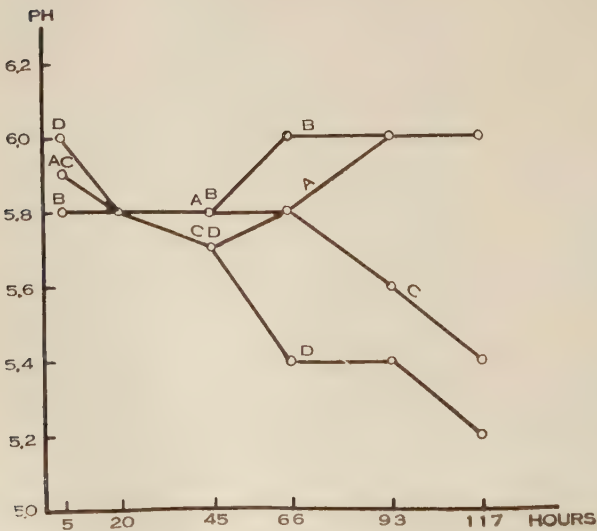


Fig. 1 PH value of fish-cake and preservative effect of covering, storge temp. 25±1°C.
A, B, C and D are shown in Table 1.

結 果 25±1°C の条件下に於ける保藏期間中の製品の変化は Fig. 1 の如く pH 値に於て，試験区A及びBは製造後45～66時間目頃よりアルカリ性に傾く，これに反しC及びDは時間の経過と共に酸性側に益々傾き117時間目に至って5.4～5.2を示す。Vol. Nについては Fig. 2 の如く製造後66時間目頃より試験区B及びCは急激に増加し，Vol-acid, Aciaityの時間的变化は Fig. 3, Fig. 4 に示す如く両者共に漸次増加し，特に試験区Cはその測定値高く且つ急激に増加する。又製品の水分はFig. 5 の如く試験区A, Bは時間の経過と共に減少するが，C及びDは増減少なく殆んど一定である。

以上の結果より見てセロファンに包装した製品は重量の減少甚だしく表面は乾燥状態を呈し Table 2 に示す如くカビの発生も見る。従つてセロファンは耐湿性，防水性が小さく製品は主として魚肉蛋白質を分

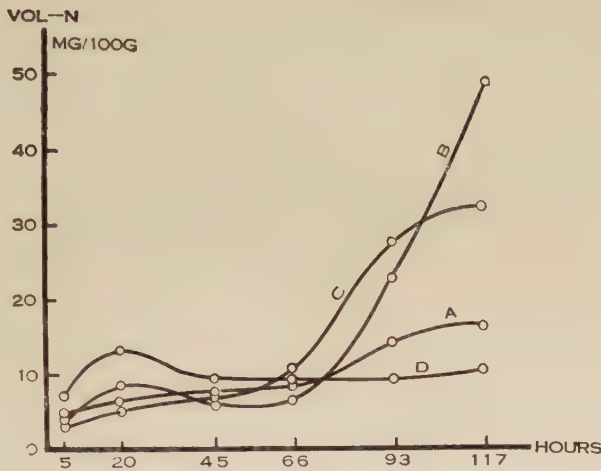


Fig. 2 Volatile basic nitrogen of fish-cake, storage temp. $25\pm 1^{\circ}\text{C}$.

A, B, C and D are shown in Table 1.

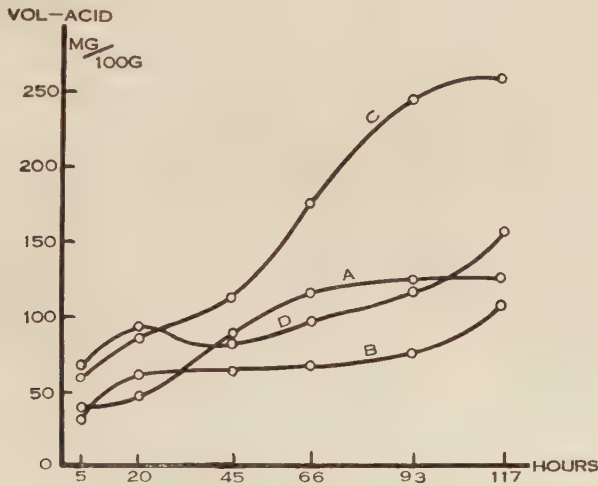


Fig. 3 Volatile acid of fish-cake, storage temp. $25\pm 1^{\circ}\text{C}$.

A, B, C and D are shown in Table 1.

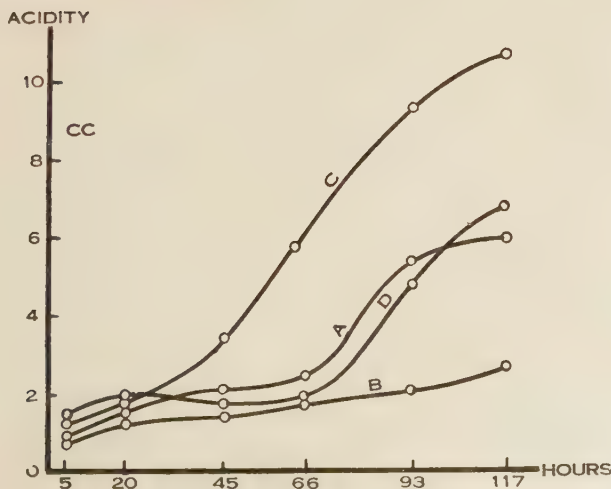


Fig. 4 Acidity of fish-cake, storage temp. $25\pm 1^{\circ}\text{C}$,

A, B, C and D are shown in Table 1.

Table2. Organoleptic observation of fish-cake and preservative effect by packing with Celophan or D.E.F. sheet.

Quality	Hrs 25±1°C	5	20	45	66	93	117
Slime "neto"	A	—	—	+	++	+++	+++
	B	—	—	+	++	+++	+++
	C	—	—	+++	+++	+++	+++
	D	—	—	+	++	+++	+++
Mould	A	—	—	±	+	++	+++
	B	—	—	—	±	+	++
	C	—	—	—	—	—	—
	D	—	—	—	—	—	—
Acidic stench	A	—	—	inside — outside ±	inside + outside ++	++	+++
	B	—	—	—	+	++	+++
	C	—	—	inside + outside ++	inside ++ outside +++	+++	+++
	D	—	—	±	++	+++	+++
Basic stench	A	—	—	±	+	++	+++
	B	—	—	—	±	+	++
	C	—	—	±	+	++	+++
	D	—	—	±	±	+	++
Fit for food or not	A	fit	fit	?	not		
	B	fit	fit	fit	?	not	
	C	fit	fit	?	not		
	D	fit	fit	?	?	not	

A : Control

B : Celophan paper

C : P.E.F

D : Celophan paper and P.E.F.

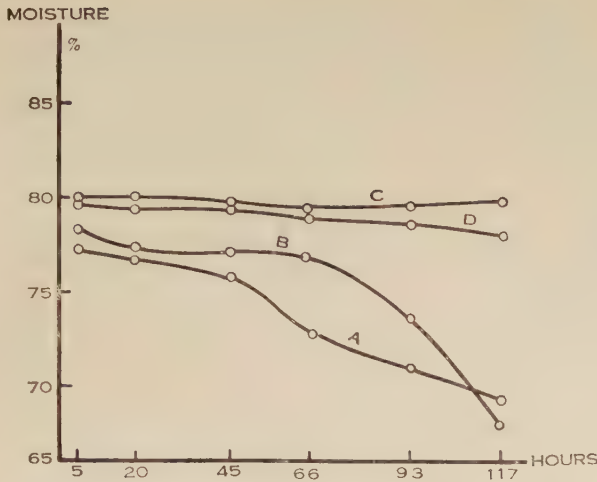


Fig. 5 Moisture of fish-cake, storage temp. $25 \pm 1^\circ\text{C}$. A, B, C and D are shown in Table 1.

解し増殖性物質の生成が細菌或は黴によって行われアルカリ型の腐敗現象を示す。一方ポリエチレンフィルムによる包装は酸敗の形式を示し、48時間後には既に商品価値なき状態までに遷変しこれ又効果は薄弱と見受けられるが、水分の減量は殆んどなく通気性等の物理的性質はセロファンに優る。従ってポリエチレンフィルムで包装した製品は主として澱粉に由来する酸生成が細菌によって行われるものと推定される。

以上の如くセロファン包装或はポリエチレンフィルム包装はそれが気密状態に保ち得る包装方法で無い製品とは云え保藏期間中の品質の変化は無包装製品と大差なく包装の効果は認め難い。従ってたとえポリエチレンフィルムの如く第二次汚染を防止する効力が大きい包装材質をもってしても製品中に黴菌

が残存する限り包装のみによって製品の保藏期間の延長を計る事は不可能と云えよう。

II Nitrofurazone 添加による第一次汚染防止と Celophan Paper, Poly ethylene resin film 包装による第二次汚染防止の効果

前項の結果により煉製品の長期保藏のためには第一次汚染防止の必要性が認められた。その採られる対策としては先づ製造工程中の播漬時に摺肉中に防腐剤を添加する事である。しかし食品に使用し得る防腐剤は極めて少なく、やがては抗生物質或は放射線等による有効な防腐処理も産まれて来ることが期待されるが現在煉製品に使用許可の防腐剤はわづかに二、三に過ぎない。本

研究の開始時に於ては未だ許可は得られて居なかったがニトロフラン誘導体の 5-Nitro-2-furfural semicarbazone (Furaskin) の出現を見たのでこれの効力検定の意味に於て或は第一次汚染防止の手段として本防腐剤を取り上げたものである。

試験品の製造 魚鰯はシログチ20%、ニベ30%、ホウボウ40%、ハモ10%の割合で、これに食塩2%、澱粉10%、味の素0.01%、甘味料(ミツゲン)少量を含む摺身とした。包装材質、包装要領は前項Iと同様であって Furaskin は澱粉添加の際同時に混入しその濃度は播漬肉に対し 1/30000 とした。各試験区の保藏条件は製造後 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の定温に保てる場合と、製造後一日 $4 \pm 1^\circ\text{C}$ の冷蔵庫に48時間貯藏後 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の定温に保てる場合の二法につき実施した。試験区分は Table 3 及び5の通りである。

Table 3. The preservative test of fish-cake by packing and antiseptics

Making of fish cake*	Treatment	Kind of packing sheet	Concentration of Furaskin	Temp. of storage
<i>Nibea argentata</i> (shiroguchi) 20% <i>Nibea imbricata</i> (honnibe) 30% <i>Chelidonichthys kumu</i> (hōbō) 40% <i>Muraenesox cinereus</i> (hamo) 10%	A	non	1/30000	$25 \pm 1^\circ\text{C}$
	B	Celophan paper	1/30000	
	C	Poly ethylene resin film (0.04mm)(P.E.F)	1/30000	
	D	non	non addition	
	E	Celophan paper	non addition	
	F	Poly ethylene resin film (P.E.F)	non addition	

*Salt : 2%, Starch : 10%

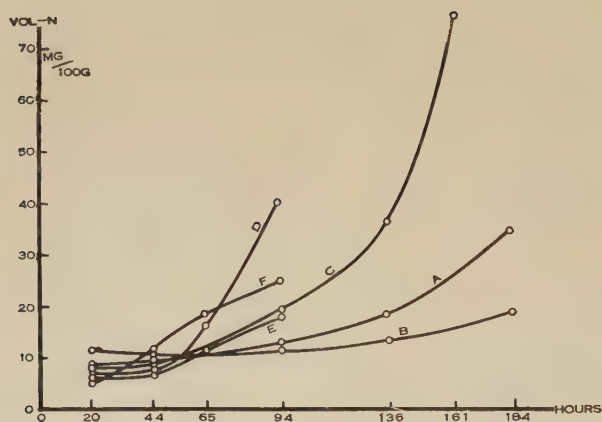


Fig. 6 Change of volatile basic nitrogen of fish-cake, storage temp. $25 \pm 1^\circ\text{C}$. A, B, C, D, E and F are shown in Table 3.

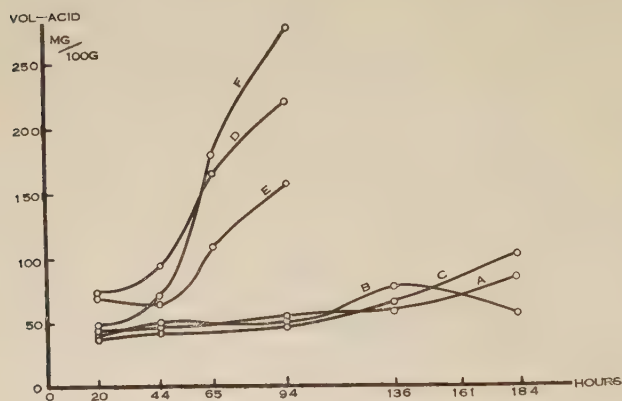


Fig. 7 Change of volatile acid contents of fish-cake and preservative effects of "Furas-kín", storage temp. $25 \pm 1^\circ\text{C}$. A, B, C, D, E and F are shown in Table 3.

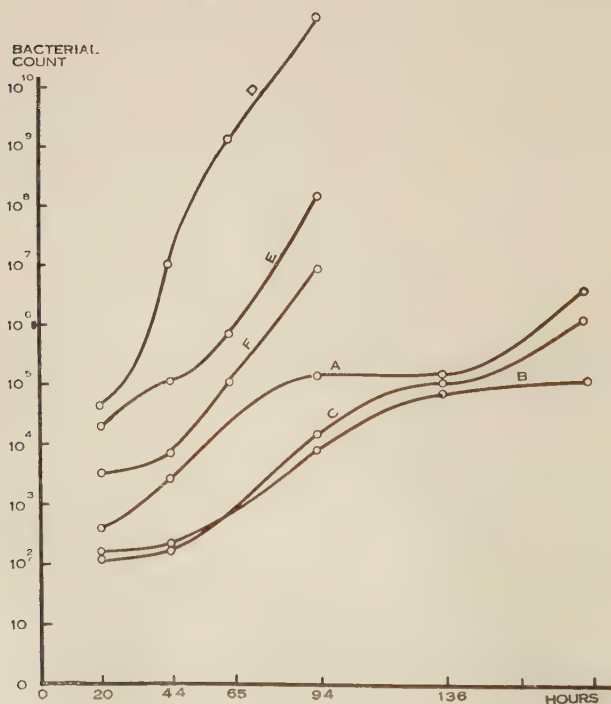


Fig. 8 Change of bacterial counts of fish-cake and preservative effects of "Furas-kín", storage temp. $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Table 4. Organoleptic observation of fish-cake in the case of with antiseptics.

Quality	Hrs. Treat- ment	20	44	65	94	110	136	161	184
Slime	A	—	—	±	±	±	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	—	±	+	++	+++	+++
	D	±	++	+++	+++				
	E	±	++	++	++				
	F	±	±	+	+++				
Mould	A	—	—	—	±	+	+++		
	B	—	—	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	—	—	—	—	—	—
	D	—	—	+	++	+++			
	E	—	—	—	+	++	++		
	F	—	—	—	—				
Acidic stench	A	—	—	—	—	±	±	—	—
	B	—	—	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	±	+	+	++	+++	+++
	D	—	+	+++	+++				
	E	—	+	+	++	++			
	F	—	—	++	+++				
Basic stench	A	—	—	—	±	+	+	+	+
	B	—	—	—	—	—	—	±	+
	C	—	—	—	±	+	+	++	+++
	D	±	++	+++	+++				
	E	—	±	+	++				
	F	—	±	++	++				
Elasticity	A	good ++	++	+	dry —	hard ++	hard ++		
	B	good ++	dry ++	+	—	shrunk ++	shrunk ++		
	C	good ++	wet +		soft +	++	soft ++	soft +++	
	D	dry ++	soft ++	soft ++					
	E	wet ++		soft ++	soft ++				
	F	good ++	shrunk +	shrunk +	soft ±				
Fit for food or not	A	fit	fit	fit	?	?	not		
	B	fit	fit	fit	fit	?	?	not	
	C	fit	fit	fit	?	not			
	D	fit	not						
	E	fit	fit	?	not				
	F	fit	fit	?	not				

A,B,C : Furaskin 1/30000

D,E,F : Contorl

結 果 先づ $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ の条件下に於ける製品の保藏期間中の Vol-N, Vol-acid, 水分, 細菌数の変化様相は試験区A~F中ABCとDEFとの間に明かに相違が見られる。即ち Fig. 6 の Vol-N に於て試験区A及びBは製造後136時間目に至る間曲線は緩かな上昇を示すに反し、これに対応する試験区のD及びEは急激な増加を示し、特に Fig. 7 の Vol-acid に於てはその相違が明瞭に現われている。又細菌数に於ても Fig. 8 の如く試験区A, B, Cは184時間目に夫々 5×10^6 , 10×10^4 , 10×10^5 を示すが試験区D, E, Fは94時間目に既に 15×10^{10} , 12×10^7 , 9×10^6 と大きい数値を示す。従って試験区A, B, C即ち Furaskin 1/30000添加の製品はその効果が現われ、Table 4の官能検査の結果と合

せてそれは無添加製品に比し約1.5日間保藏期間を延長する事が出来ると云える。

次に分析値より見た包装の効果は試験区B及びEのセロファンが良好な結果を示したが、これは水分の減少に伴って製品は乾燥状態を呈し従って腐敗細菌の生育は極めて不活潑になるから分析上の値も小となるのである。従って分析値のみでは有効と判定し易いが製品の水分減量は時間の経過と共に増大し商品としての価値は劣る。一方ポリエチレンフィルム包装製品は特に目立つ様な効果を示さなかったが、Fig. 8の如く細菌数は試験区Fが試験区D, Eに較べて少ない値を得た。即ちポリエチレンフィルムは物理的性質より見て外部より浸入する微生物を殆んど防止する性能があると認められるから、試験区Fの

菌数は肉内部に残存した菌数と見做す事が出来る。従って試験区DとFの菌数の差、試験区EとFの菌数の差は汚染による外部よりの細菌数であるからポリエチレンフィルムの被覆によって製品はそれだけの汚染が防止された事になる。勿論包装材質によって生育する菌種も異なるが、かまばこの腐敗は肉面よりも起る事が以上の結果より判明されるし第二次汚染防止のためにはポリエチレンフィルム包装は有効と云えよう。依って肉内部の細菌の殺菌或は静菌のより良き手段を施せば保藏期間は更に延長する事が出来よう。

次に製品を保存する時、それを低温に置く事が応々にしてある。例えば製造業者が予め大量に製造しようとするとき或は販売店に於て製品を保存するとき、それらは特に高温時には冷蔵庫に保存する事になろう。そしてこ

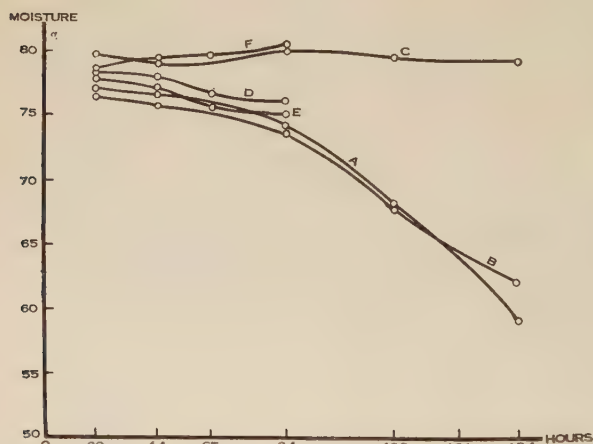


Fig. 9 Change of moisture contents of fish-cake and preservative effects of "Furaskin", storage temp. $23\pm 1^{\circ}\text{C}$.

A, B, C, D, E and F are shown in Table 3.

Table 5. The preservative test of fish-cake by packing and antiseptic

Making of fish cake	Treatment	Kind of packing sheet	Concentration of Furaskin	Storage temp. and time
Same as Table 4	G	non	1/30000	First storage :
	H	Celophan paper	1/30000	$4\pm 0.5^{\circ}\text{C}$
	I	P.E.F*	1/30000	48hrs
	J	non	non addition	Second storage :
	K	Celophan paper	non addition	$25\pm 1^{\circ}\text{C}$
	L	P.E.F*	non addition	160hrs

* P.E.F : Poly ethylene resin film

の製品を消費者が購入したとき多くの場合は其の後室温に放置する事が考えられる。この場合製品を低温より高温に移動した訳であるからその温度差が製品に如何なる影響を与えるかと云う事が当然問題となろう。そこで本法に於ては試験品を前記 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の場合と併行して製造し、その試験区は Table 5 の如く G~L の 6 区を設け、保藏条件は製造後 48 時間 $4 \pm 1^\circ\text{C}$ の冷蔵庫に保ち後 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の定温中に貯藏した。その結果は下記の通りである。

Vol-N, Vol-acid, 細菌数の測定結果は Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12 に示す如く試験区 G, H, I と試験区 J, K, L との間に相違が見られる。即ち Vol-N に於ては試験区 G は 136 時間目に 22.35 mg%, H は 208 時間目に 13.20 mg%, I は 161 時間目に 26.95

mg %を示すが、これに対応する試験区の J は 94 時間目に 24.97 mg %, K 及び L は 136 時間目に夫々 32.83mg%, 27.60mg% と高値を示す。又 Vol-acid にあつては 161 時間目に於ける試験区 G, H, I の測定値は夫々 66.0mg %, 58.8 mg %, 45.0 mg % であるに反し、試験区 J, K, L は 94 時間目に於て既に 144.0mg%, 78.0mg%, 99.0mg% の値を示す。一方細菌数についても同様な傾向が見られる。即ち試験区 G H I 群と J K L 群との差異は Furaskin 添加による効果と見る事が出来る。

次に包装の有効性は Furaskin を添加した製品ではセロファンが良く、ポリエチレンフィルムは温度差により起る製品表面の凝縮水のため肉面凝潤となる傾向にあつて細菌数も又最も高い値を示す。従つ

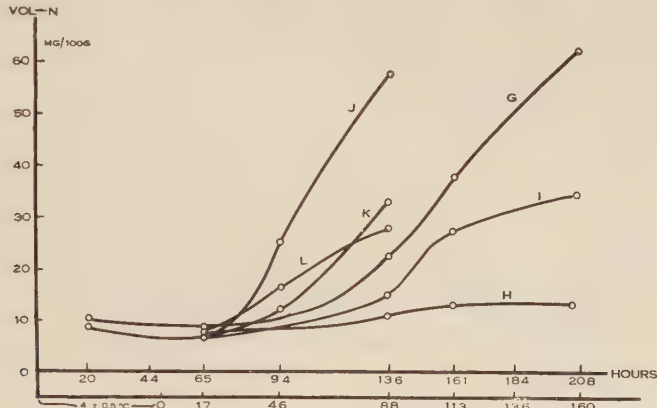


Fig. 10 Change of volatile basic nitrogen contents of fish-cake and preservative effects of "Furaskin".

G, H, I, J, K and L are shown in Table 5.

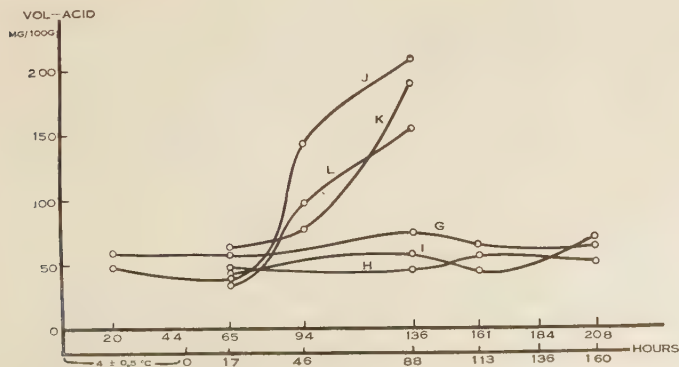


Fig. 11 Change of volatile acid contents of fish-cake and preservative effects of "Furaskin".

G, H, I, K and L are shown in Table 5.

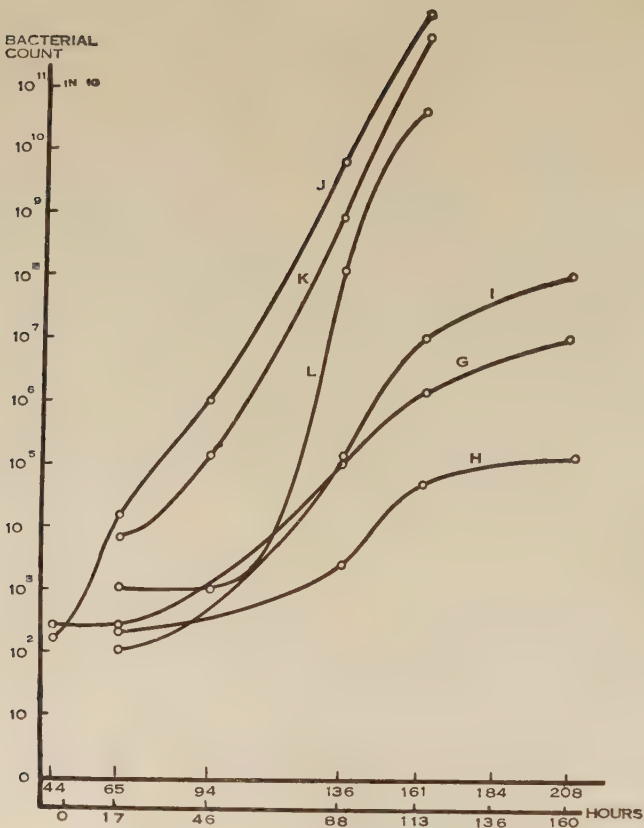


Fig. 12 Change of bacterial counts of fish-cake and preservative effect of "Furaskin".

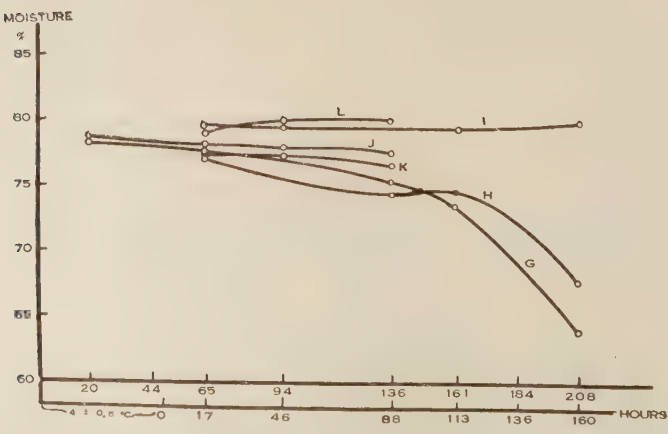


Fig. 13 Change of moisture contents of fish-cake and preservative effects of "Furaskin".

G, J, I, J, K and L are shown in Table 5.

Table 6. Organoleptic observation of the products which were preserved at high temp.($25 \pm 1^\circ\text{C}$) after a few hours' preservation in a low temp($4 \pm 1^\circ\text{C}$).

Time of storage (hrs)	after making	20	44	65	94	110	136	161	184
	$25 \pm 1^\circ\text{C}$			17	46	62	88	113	136
Slime	G	—	—	—	—	—	—	—	—
	H	—	—	—	—	—	±	±	±
	I	—	—	—	—	±	+	+	+
	J	—	—	±	+	+	+		
	K	—	—	—	+	+	+		
	L	—	—	—	+	+	+		
Mould	G	—	—	—	—	+	+		
	H	—	—	—	—	±	+	+	+
	I	—	—	—	—	—	—	—	—
	J	—	—	—	+	+	+		
	K	—	—	—	±	±	+		
	L	—	—	—	—	—	—		
Acidic stench	G	—	—	—	—	—	—	—	—
	H	—	—	—	—	—	±	+	+
	I	—	—	—	—	—	—	+	+
	J	—	—	±	+	+	+		
	K	—	—	±	+	+	+		
	L	—	—	—	+	+	+		
Basic stench	G	—	—	—	—	—	+	+	+
	H	—	—	—	—	—	±	±	±
	I	—	—	—	—	—	—	—	—
	J	—	—	±	+	+	+		
	K	—	—	—	+	+	+		
	L	—	—	—	+	+	+		
Elasticity	G	good +	good +	good +	good +	+	hard +	hard +	shrunk +
	H	good +	good +	good +	good +	+	shrunk	dry	
	I	good +	good +	good +	good +	wet +	soft +	soft +	soft +
	J	good +	good +	good +	soft +	soft +			
	K	good +	good +	good +	wet —	wet +	soft +		
	L	good +	good +	good +	+	wet +	soft +		
Fit for food or not	G	fit	fit	fit	fit	?	not		
	H	fit	fit	fit	fit	fit	fit	?	?
	I	fit	fit	fit	fit	fit	fit	?	not
	J	fit	fit	?	not				
	K	fit	fit	fit	fit	not			
	L	fit	fit	fit	fit	not not			

て前法の全期間製品を $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の定温に保てる場合の結果と同様水分 (Fig. 13) 官能検査 (Table 6) の結果より見てセロファン、ポリエチレンフィルムは夫々一長一短あって品質保持上特別大きな期待は持てない。

さて前法の製造後高温に放置した製品と本法の低温より高温に移動した製品を比較すると、両者の $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に保存中の変化は、後者は前者より少々大きい分析値を示す。即ち低温より高温に移動したときは、初めから高温に放置したときより返って製品を悪変せしめる結果となっている。換言すれば製品を $4 \pm 1^\circ\text{C}$ に48時間保存した期間だけ変敗を延長せしめる事が出来た訳であるが、今低温に保存期間中の製品が製造直後の製品の状態と見掛上相違が認められないと仮定したとき、其の後の高温中に於ける腐敗の進行は一旦低温に保存した製品に急激に現われることになる。それは図示した如く高温に全期間放置した製品の製了後分析開始時間を0時間とし、一方製品を低温より高温に移動した時の製品の入替えた時間を0時間とすれば、前者は44時間目まで大きな変化を示さないのに反し後者は17時間目頃より急激な変化を示す。特に Furaskin 無添加製品にはこの間の様相が良く現われていることから判る。

前項 I 及び本試験の結果より見て第二次汚染防止のためには製品を包装し外気との接触を断てば良い訳であるが、セロファンとポリエチレンフィルムは物理的性質より見て後者が遙かに優るにも拘わらず分析結果としては前者が良好な成績を示した。それは製品の組成或は製品中に残存する細菌の種類、菌数にも寄るが、水分の減少速度が細菌の発育速度より大きいために腐敗が遅延したものと考えられる。そして又 Furaskin を添加した場合には腐敗は更に延長せられる結果となるのである。これに反しポリエチレンフィルムが予想した如き効果をあげていなかったのは、たとえ外部よりの汚染を防止し得ても内部に残存する細菌が繁殖し腐敗に導くからである。この場合に於てもやはり製品の組成或は加熱条件、それに伴う残存細菌が問題となるが、Furaskin 等の防腐剤を添加すれば腐敗をある程度遅延せしめる事が可能となる。本法の如く不完全密封の包装状態では直ちにその正しい結論を見出す事は困難であるが Furaskin 1/30000 添加は確かに腐敗を延長せしめる事が出来る。又製品の放置条件は、たとえ $4 \pm 1^\circ\text{C}$ の低温に保存しても細菌は勿論死滅に至る訳でなく、発育が抑制せられているのみであるから製

品が其の後急激に高い温度を受ければ細菌も又急速に増殖することになる。この場合 $4 \pm 1^\circ\text{C}$ の温度条件も問題となるが保藏のためには製品に大きな温度の変化を与えてはならない事が判る。又防腐剤と包装の相剋効果を得るためには包装は完全密封にしなければならない。

III Rubber hydrochloride 包装製品に於ける Nitrofurazone の防腐効果

従来の煉製品は保藏性に乏しい。それは主として細菌の生育に起因するものであるから特に板付蒲鉾の如きその形態にとらわれないならば摺身中に附着存在する細菌を死滅せしめ且つ製造後も製品を細菌状態に保つ様な処理即ち缶詰にすれば理想的である。しかし蒲鉾の如く弾力が品質を決定する製品は温度の加熱は不可能である。即ち細菌が死滅に至る温度までに加熱すれば腐敗は防止し得ても品質は全く低下する結果となる。従って製品の品質を保持し得る様殺菌処理を施すには防腐剤の添加が最も手取り早く且つ有効であろう。鉄本等⁵⁾は各種防腐剤の防腐効力を比較しニトロフラゾーンは他の防腐剤に比し防腐効果は大であると報告している。又野口⁶⁾日笠⁴⁾等も煉製品の保藏に関してニトロフラゾーンの添加は有効であるとしている。

一方包装資材については前項 I, II の結果の如くセロファンは多くを期待出来ず、ポリエチレンフィルムは製品の製造上に於て難点があり夫々一長一短を有する。而も前項の試験法の如く包装紙はシート状のものを使用したのでは保藏の効果も明確に把握する事は出来ない。そこで本法に於ては塩酸ゴムケーシングを使用する事とした。

この様な考慮をもって第一次汚染の防止には 5-Nitro-2-furfural semicarbazone 及び 5-Nitro-2-furylacryl amide の2種を用いてその効力の比較及び両防腐剤の添加濃度と保藏期間との関係について検討した。尚塩酸ゴムケーシングの有効性は既に獣肉ソーセージ等でその有効性は認められているのでこれの第二次汚染防止の適否についてはその吟味を省略した。

試験品の製造 魚種はエソ肉60%, グチ肉40%にして肉量に対し食塩3%, 澱粉10%, 味の素, サッカリン適量を含む摺身とした。防腐剤は澱粉添加時に混入しその濃度は肉量に対し1/15000, 1/30000, 1/50000 の3種とした。ケーシングの大きさは直径4.7cm, 長さ12cm にとり摺身を充填後両端を綿糸

Table 7. The preservative test of fish-sausage by antiseptics

Making of fish-sausage	Treatment	Concentration of Furaskin*	Concentration of Neo-Furaskin**	Storage Temp. and period
<i>Saurida argyrophanes</i> (maeso) 60%	A	—	—	Temp. : 25~27°C
<i>Nibea argentata</i> (shiroguchi) 40%	B	—	1/50000	Period : 42days
Salt : 3%	C	—	1/30000	
Starch : 10% (poteto)	D	—	1/10000	
Casing : Rayphan***	E	1/50000	—	
	F	1/30000	—	
	G	1/10000	—	

* Furaskin : 5-Nitro-2-furfuralsemicarbazone(For food use)

** Neo-Furaskin : 5-Nitro-2-furylacrylamide(For food use)

*** Rayphan : Diameter----4.5cm,Length----12cm

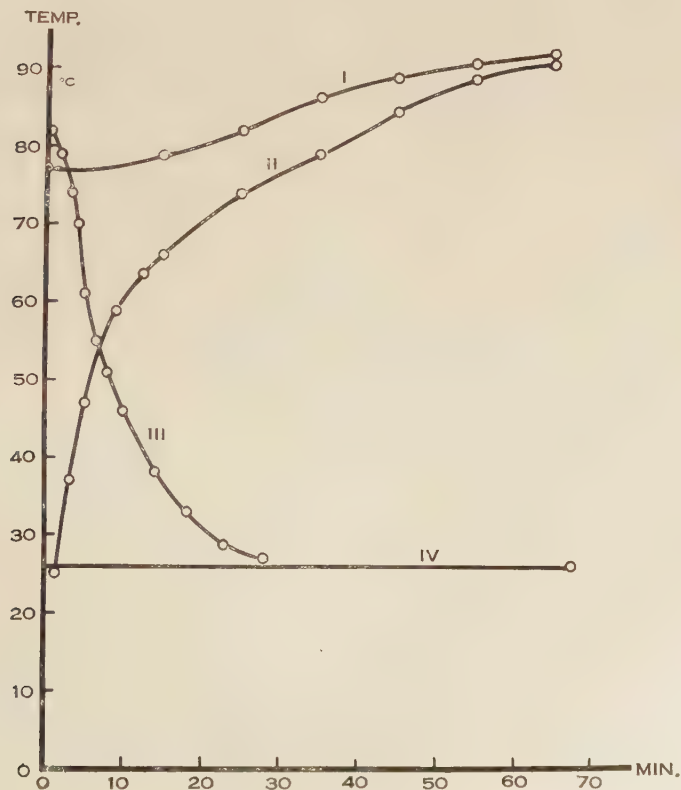


Fig. 14 The rate of heat penetration at the core of fish-sausage. Size is 12.0cm long and 4.5cm diameter.

で締めこれを湯中で加熱し、後直ちに水冷し一夜室温（冬期）に放置後 25~27°C の定温に保存した。

試験区分は Table 7 の如くである。

結 果 先づ製造工程中の加熱状態を見ると Fig. 14 の如くである。即ち初温 77°C 終温 92°C の湯中に於ける肉の中心温度の上昇曲線はⅡの如く投入15分後に 66°C、25分後に 73°C を示す。更に45分

後に 85°C、加熱終了の65分後は 91°C を示した。かくして中心温度の 65°C 以上の持続時間は約 60 分間、73°C 以上の持続時間は 40 分間、80°C 以上のそれは約 27 分間であった。加熱終了後水道水流水中に於ける中心温度の降下状態は曲線Ⅲの如く 30 分間で殆んど水温にまで降下し、このときを水冷終了とした。次に分析の結果は Fig. 15 の如く pH 値の保藏期間

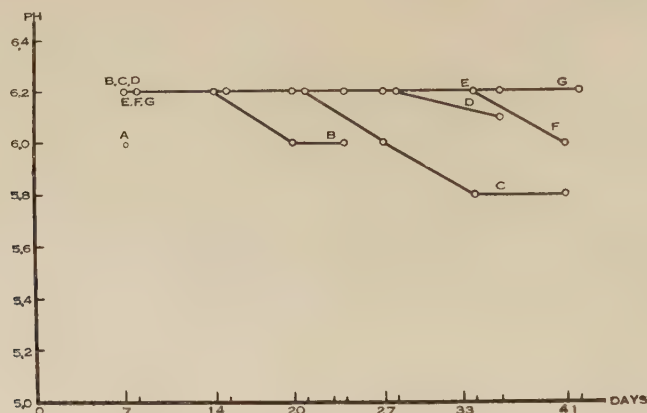


Fig. 15 PH value of fish-sausage and preservative effect of Nitrofurazone.

Storage temp. 25~27°C.

A, B, C, D, E, F and G are shown in Table 7.

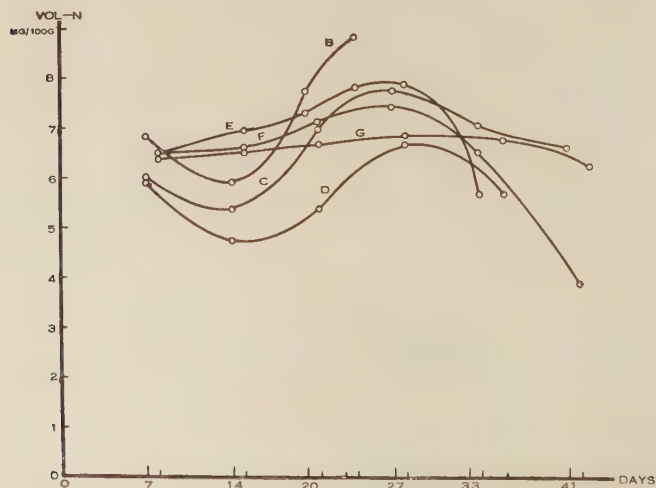


Fig. 16 Change of volatile basic nitrogen or fish-sausage and preservative effect of "Nitrofurazone". Storage temp. 25~27°C.

中の変化は試験区A（対照品）は7日目に6.0を示し既に腐敗し、他の試験区はいずれも6.2を示す。後試験区Bは20日目に6.0、試験区Cは27日目に6.0、34日目に5.8、試験区Dは36日目に至って6.1と夫々

酸性側に傾く。一方試験区E及びFは34日目まで、試験区Gは42日目に至る間 pH 値は変化を示さない。

次に Vol-N, Vol-acid の変化様相を見ると Fig. 16及び17の如くである。即ち Neo-Furaskin 添加

Table 8. Organoleptic tests of fish-sausage in the case of with antiseptics

[illegible]

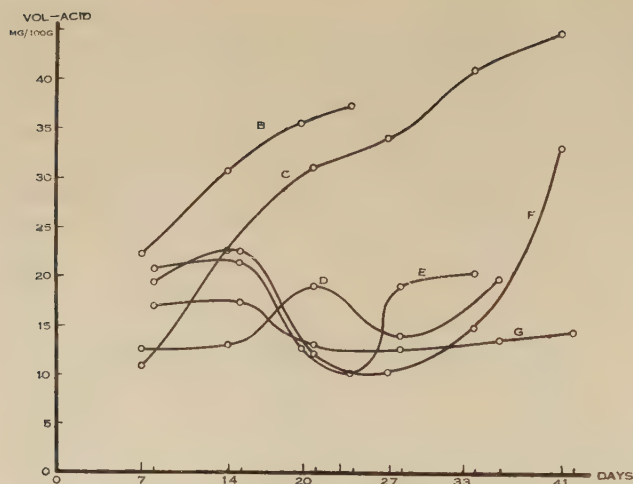


Fig. 17 Change of volatile acid of fish-sausage and preservative effect of "Nitrofurazone". Storage temp. 25~27°C.

製品は官能的に変敗初期と認められる期間までに於て (Table 8 参照) Vol-N 量は濃度の低い程その測定値多く且つ試験区 B, C, D は同じ様な曲線の変化を示している。この変化曲線に見られる事は 7 日目より 14 日目に至る間 Vol-N 量が減少し以後再び増加し試験区 C は 27 日目に、D は 30 日目に曲線に山が現われる事であるが、この山は官能検査と比較すると丁度製品の変敗開始時期に当たっている。一方 Vol-acid は試験区 B 及び C は日数の経過と共に益々増加し他の試験区に比し大きな数値を示し所謂酸敗の傾向を示す。試験区 D に於てはその変化様相は 21 日目に曲線に山を作り、総体的に見て Vol-N の D 曲線と対象形の様相を示している。以上の結果より Neo-furaskin 1/15000 を添加した密封包装製品の変敗機構は恐らく初期に製品中に残存する好気性或は通性嫌気性細菌によって、残存酸素或は蛋白質を基質とする塩基性物質の生産が行われ、更に進んで嫌気性細菌によりこれが澱粉を基質として酸性物質の生産を始め遂には酸敗の現象を示すに至るものであると推察される。かくして Vol-N が再減少を始め同時に有機揮発酸が再増加を示す時期を変敗初期と見做す事が出来る。

次に Furaskin 添加区にあっては Table 8 の官能検査の結果より見ても判る如く、いづれの濃度の試験区も保藏期間中変敗の様相を現わさず又 Vol-N, Vol-acid は試験区 G (Furaskin の濃度 1/15000) は曲線に大きな変化を認めず良好な結果を出た。試

験区 E 及び F については Vol-N, Vol-acid 共に保藏期間中増減を示すが、両者の増減曲線は前記 D のそれと同じく対象形を示している。ところが前記 Neo-furaskin 添加製品 (試験区 D) における官能検査と Vol-N, Vol-acid の測定値とより推察した変敗開始時期の説明は、試験区 E 及び F は官能検査によっては変化が認められなかった事からして、Vol-N と Vol-acid 量の両者 D 曲線から推察した変敗開始時期の説明はこの E 及び F 曲線には当てはまらない事になる。この相違は官能による検査の精度の誤差かも知れない。即ちこの種の製品の腐敗は急激に現われるものでないから、その変敗開始時期を的確に示すことは困難である。或は端的に云って製品中の Vol-N 量, Vol-acid 量の変化曲線のみをもって、しかも誤差範囲の大きい肉眼的観察による結果と結びつけることが至当でないのかも知れない。

以上の如く本試験の結果から見て Furaskin は Neo-furaskin より稍々優り且つ濃度 1/15000 の製品は保藏期間を最も延長せしめることが出来た。

IV Rubber hydrochloride 包装製品に於ける各種防腐剤の効力比較

魚肉摺身に防腐剤を添加し、これを塩酸ゴムケーシング (ライファン) に充填密封加熱した煉製品は長期保藏に耐え所謂第一次汚染、第二次汚染を防止し得る効果の大きい事を認めた。現在魚肉煉製品の防腐用として厚生省より許可されているものは前項フラン誘導体の 5-Nitro-2-furfural semicarbazone,

5-Nitro-2-furylacryl amide の2種であるが、その防腐効果は前項Ⅲの結果の如く 5-Nitro-2-furfural semicarbazone (Furaskin) が有効である事を認めた。この他本研究を開始する直前 2,4-Hexadienoic acid (Sorbic acid) も又食品保存剤として魚肉煉製品及び獣肉加工品に対して使用許可になったが、Sorbic acid は抗菌力はあまり強力ではないが、黴、酵母、細菌等と一緒に作用する特徴を持ち、殺菌効果よりも発育阻止作用が強いとされている。

食品保存剤の主目的は、食品保存性の増大、言い換えれば食品の経済価値の向上にあるので二次的には病原菌或は食中毒菌の抑制という衛生的意味も附加されるのである。この目的に対し食品保存剤の具備すべき理想的要素は、変敗に関与する各種の微生物に対して一應に有効であること、毒性の無いこと、熱及び pH に対し安定であって且つ食品の成分によって効力に変化を起さぬこと、無味、無臭、無刺激

性であること等であるが、何れの保存剤も限定された種類の食品に限定された濃度に於てのみ使用が許されているのであって、この事は直ちに上記の条件を十分に満足せしめる保存剤が未だ見出されて居ない事を意味する。従って使用許可になっている防腐剤の範囲内に於て抗菌性の畢るものを複用すれば、単用よりは良好な防腐効果が現われるものと期待出来る。

そこで筆者は前記フラン誘導体及び Sorbic acid の複用による効果を塩酸ゴムケーシング充填の煉製品について検討した。尚上記防腐剤の他に安息香酸ブチルエステルを比較試験に使用した。

試験品の製造 原料魚種はエソ及びグチで両者同量の配合とし、肉量に対し澱粉10%食塩3%を含む摺身とした。尚各防腐剤は食塩添加後澱粉と共に混入した。摺上肉は塩酸ゴムケーシングに充填し密封後60分間煮熟、放冷後25±1°C の定温中に保存した。その試験区分は Table 9 の如くである。

Table 9. The preservative test of fish-sausage by various antiseptics.

Making of fish sausage	Treatment	Kind of antiseptic	Concentration	Storage Temp. and period
<i>Saurida argyrophanes</i> (maeso) 50%	C	Control	—	Temp. : 25±1°C
	F	5-Nitro-2-furfural semicarbazone	1/50000	Period : 48days
<i>Nibea argentata</i> (shiroguchi) 50%	S	2,4-Hexadienoic acid	1/500	
Salt : 3%	B	P-Hydroxy butyl benzoate	1/4000	
Starch : 10%	SF	S**and F***	{ S : 1/500 F : 1/50000	
Casing : R.H*	BF	B****and F	{ B : 1/4000 F : 1/30000	

* R.H : Rayphan

** S : 2,4-Hexadienoic acid(Sorbic acid)

*** F : 5-Nitro-2-furfural semicarbazone

**** B : P-Hydroxy butyl benzoate

結 果 官能検査の結果は Table 10 の如く全試験期間を通じて全試験区ともネット、カビの発生が認められなかったのは前項Ⅲの結果と同様であるが、防腐剤無添加対照区Cは4日目に肉質表面に湿潤な箇所が散在し、肉質内部も軟化、臭気の発生も認められ5日目には腐敗に至った。試験区Bは8日目に対照区Cと同様な変敗現象を示し又酸敗臭著しく食用不能となる。試験区Sも又8日目には肉質軟化の傾向が現われ11日目には酸敗臭著しく食用不能に至る。一方試験区F及びBFは全期間を通じ品質

に異常は認められなかったが試験区SFは製造後肉質は軟化気味で弾力も必然的に低下し19日目には蒲鉾特有の純白色の肉色は少々褪せし、味は酸味を伴い23日目には肉表面より2〜2.5mmの厚さに着色帯が認められた。しかし試験終了の48日目までは製品は可食の範囲であった。

次に分析結果は、pH 値については Fig. 18 の如く試験区Cは急激な低下を示し、他の試験区は5〜6日目より11日目にかけて0.2〜0.0より0.0〜0.2に少々低下し以後一定の pH 値を示し42日目の測定時

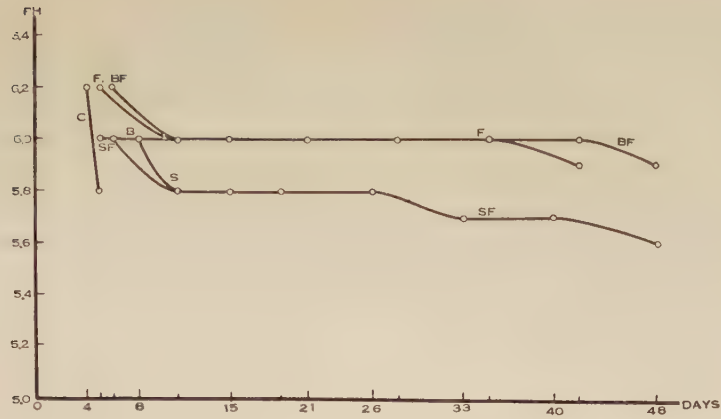


Fig. 18 Preservative effects of antiseptics on the fish-sausage determined by pH value.

C, F, S, B, BF and SF are shown in Table 9.

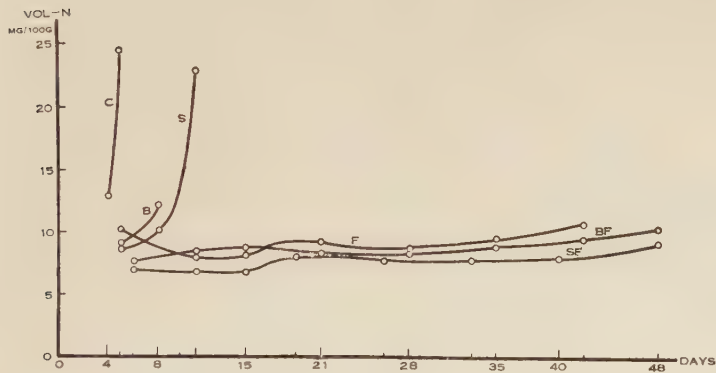


Fig. 19 Preservative effects of antiseptics on the fish-sausage determined by volatile basic nitrogen.

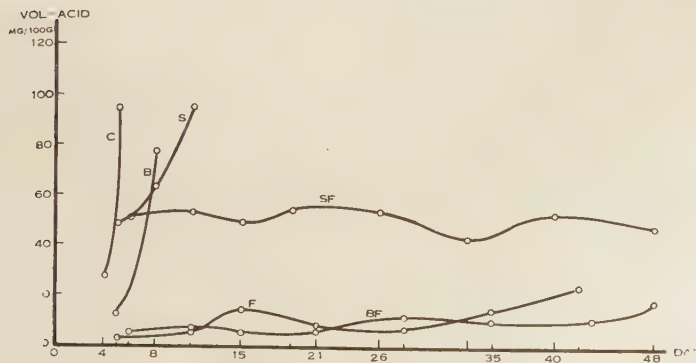


Fig. 20 Preservative effects of antiseptics on the fish-sausage determined by volatile acid.

に試験区 F は 5.8, 試験区 BF は 48 日目と同じく 5.8 を示す。この pH 値の変位点を示す時期は官能的に見て製品に異状の徴候が見える時期と一致する様である。一方試験区 SF は試験区 F 或は B F に比べて低く 5.8 或はそれ以下の pH 値を示す。Vol-N については Fig. 19 の如く試験区 C, B 及び S の 3 区は腐敗前後に於て急な上昇が現われ、試験区 F, SF 及び BF の 3 区は全期間に亘り大きな変化を示さない。一方 Vol-acid の量的変動を見ると Fig. 20 に示す如く試験区 C, B 及び S の 3 区は急激な増加曲

線を示し Vol-N のそれと同様な経過を示す。試験区 BF 及び F は全期間を通じて顕著な増減を示さない。一方試験区 SF は F 及び BF に較べて大きい測定値を示すが全期間を通じてその変化曲線は F, BF と同様である。この場合 SF は Sorbic acid に由来する測定値も含まれるから (pH 値についても同様) これらの測定値をもって直ちに製品の変敗の程度を他の製品と比較することは出来ない。更に細菌数の増加曲線を見ると Fig. 21 の如く試験区 C は論外であるが、試験区 B 及び S は腐敗時に於て 10^5

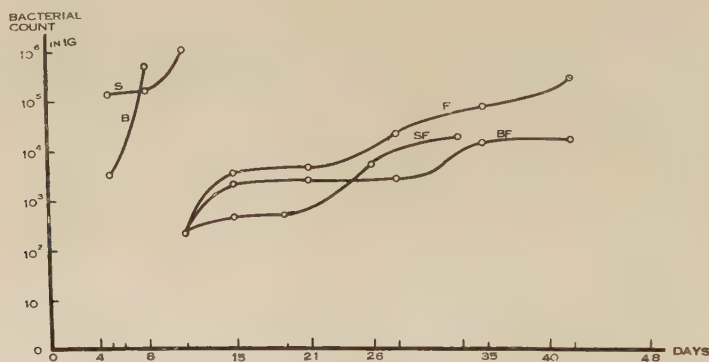


Fig. 21 Preservative effects of antiseptics on the fish-sausage determined by bacterial count.

～ 10^5 の菌数を示し、試験区 F, SF 及び BF は 11 日目に 3×10^2 , その後漸次増加して 33 日目に SF は 1.2×10^4 , F 及び BF は 42 日目に夫々 2.6×10^5 , 1.0×10^4 を示すに至る。

以上の結果を総合して各種防腐剤の単用及び複用の効果について検討すれば、安息香酸ブチルエステル 1/4000 及びソルビン酸 1/500 単用の製品は防腐剤無添加の対照に較べて前者は 2～3 日間、後者は 5～6 日間程度の保藏期間の延長を見るのみで長期保藏の目的のためにはこれら防腐剤の添加効果を認める事は出来ない。一方 Furaskin 1/3000 単用は前項 III の結果と同じく良い成績を示し約 6 週間品質を保持し得たが、更にソルビン酸或は安息香酸ブチルエステルを併用すれば Furaskin 単用よりも稍々良好な効果を得た。又複用製品の試験区 SF と BF は後者が稍々優るようである。

第一次汚染防止のために試験した Furaskin 或はそれと安息香酸ブチルエステル、ソルビン酸との複用は煉製品の保藏に良い結果を示し、 25°C 前後の定温で約 6 週間の品質保持は大体に於て満足し得る範囲と考えられる。本試験に用いた防腐剤はいづ

れもその濃度は許可範囲の最高濃度であるが、この中で安息香酸ブチルエステルは現在煉製品の添加は許可を与えられていないので実用は出来ない。

又塩酸ゴムケーシングは耐湿性、吸水性、通気性等に優れた材質であるが、ソーセージ型の成形は両端の結び口が問題となる。例えば綿糸で締めたとしてもそれが完全気密状態と断言する事は出来ないだろうし、特に煮熟後冷却するとき温度落差の大きい水中に入れる場合水或は細菌の浸入が懸念される。

V Rubber hydrochloride 包装製品に於ける原料魚の配合の差が製品の弾力に及ぼす影響

煉製品の弾力の良否は主原料の魚の鮮度、種類或はその配合比、及び副原料の食塩或は澱粉の添加量により又加熱の方法、時間、温度などによって決定される。この中でも魚種によって弾力所謂足に差異が生ずる事は既に認められて居り、蒲鉾の如く弾力の有無が品質の良否を決定する製品に於ては使用魚種の吟味も又重要視される所以である。所が魚肉ソーセージは蒲鉾の如き弾力を要求しないかも知れないが、筆者の主眼とした所は魚肉単用で且つ蒲鉾の

如き弾力の性状を持ちしかも長期保藏性を有する製品の試作である。

蒲鉾の弾力所謂足というものを表現するには歯でかんだ時の触感や、伸ばしたり、押しつけてその強さによって決める訳であるが、これらを数値として現わすために清水、竹林⁷⁾は蒲鉾の表面に **Plunger** を押しつけてそれを破断し、それに要した力をもって足の強さを表わし、最近これを改良して

清水、志水⁸⁾は、破断時の応力及び伸びについて測定しその二つの要素を組合せて実験式を作り足の強さを表わした。又松本、新井⁹⁾は凹みの強度及び破れの強度を測定しその二つの要素を組合せて足の強さを表わしている。

塩酸ゴムケーシングに充填せる製品は蒸蒲鉾等と較べてその製造方法殊に加熱方法、時間、温度を異にするから弾力自体も又自ら異って来ると予想され

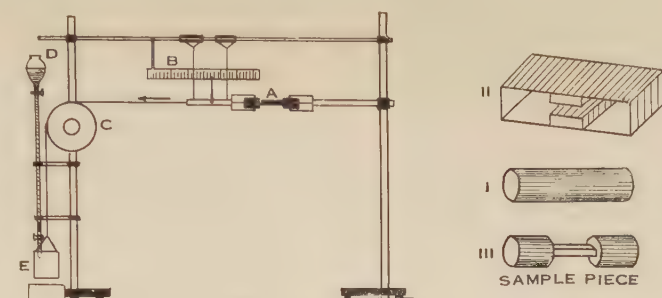


Fig. 22 The apparatus for measuring the jelly strength of fish-sausage.

B ; Scales
A ; Sample piece
D ; Hg
C ; Pulley
E ; Receiver of Hg

Table 11. Making of fish-sausage for elasticity test.

Treatment	Fish kind and its ratio		Making of fish-sausage
	<i>Nibea argentata</i> (Shiroguchi)	<i>Saurida argyrophares</i> (maeso)	
G —○—	10	0	Salt : 3% Strech : 10% Neo-Furaskin : 1/30000 Casing : Rayhan Boiling temp. : 80~81°C Boiling time. : 40min
G > E —△—	7	3	
G = E —×—	5	5	
G < E —□—	3	7	
E ●	0	10	

るが、筆者は清水の装置の原理に基いて Fig. 22 の如き簡易測定装置を自製し原料魚種の配合比と製品の弾力について又保藏期間中の弾力変化について検討した。

試験品の製造 グチ及びエソの精肉重量を Table 11 の如くグチ：エソが 7 : 3, 5 : 5 及び 3 : 7 の比率に秤量し、これにグチ及びエソ単一の都合 5 区を用意し、夫々食塩 3 % にて搗潰後澱粉 10 %, 防腐剤として Neo-furaskin 1/30000 を含む摺上肉とした。摺上肉は塩酸ゴムケーシングに充填し綿糸で両端を結紮後 80~87°C の湯中で 40 分間煮熟する。後水冷、風乾後 25±1°C の定温中に保存し試験品とした。

弾力測定用試験片の作り方 製品の縦軸に従いコルク栓孔穿器を差し込み Fig. 22 の II の如き形のもを取出す、次に I のブリキ製枠型で III の様に両側が円柱形で中央部が直方体の形に抜き取る。中央部の直方体の部分は長さ 20mm である。

弾力測定法及び弾力計算法 測定装置は Fig. 22 の如きものを用い試験片の一片は固定し、他の一端は試験片の荷重による伸びと共に滑動する支え糸にて吊りながら滑車 C を経て E に荷重を加え試験片 A を破断せしめる。このときの A の伸びを物差し B にて読み取り、破断に要した荷重を D より E に流入した水銀の重量をもって標示する。今破断荷重を F ($\text{g/cm}^2 \times 1000$)、破断伸長を L ($\Delta l/l_0$) とすると弾力 (足の強さ) は次の式で表わされる。

$$X = 4.29 \log F + 9.10 \log L + 0.02 \quad (3)$$

結 果 製品より採取する試験片は必ずしも均一質でないから同一試験区の測定に於てもいくつかの誤差を生ずる。従って本試験の如く同一試験区より採取した試験片がわづか 3 個ではその測定結果をもって結論を下すことは危険であるが大体の傾向は判ると云えよう。

先づ破断伸長 (L) について見ると Fig. 23 の如

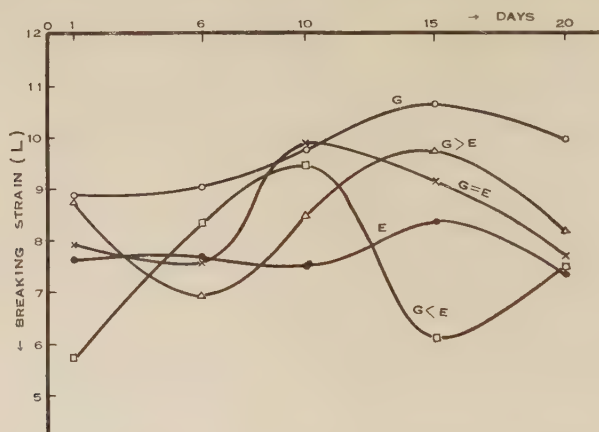


Fig. 23 Change of strain curves of fish-sausage. Storage temp. 25°C.
G, G>E, G=E, G<E and E are shown in Table 12.

くグチ単用の試験区 G とエソ単用の試験区 E には差異があり、それは G が大きい数値を示し且つ保藏期間を通じて E より大きい数値を保っている。又保藏期間中の変化は両試験区共日数の経過に伴い稍々大きい数値を示す様になり 15 日目を目点として以後再び小さくなる。一方破断応力 (F) について見ると Fig. 24 の如く試験区 G は試験区 E より大きい数値を得、又それは保藏期間の延長に伴うも変りないが、日数の経過に従い破断応力は漸減の傾向にある。次に破断伸長 (L) 及び破断応力 (F) を前記の方程式に入れて弾力の変化図を作ると Fig. 25 の如くに

なる。即ち試験区 G 及び E は共に製造後漸減し 10 日目附近より再び漸増して 15 日目附近を山とする様な弾力曲線を示す。次に試験区 G>E 及び G<E について見ると保藏期間中に於ける破断伸長、破断応力は不安定な値を示し従ってその変化曲線も極めて複雑であるが G>E 曲線と G<E 曲線の変化様相は対象形を画いている。従って弾力 (足の強さ) の変化曲線も同じ様な結果が得られる筈であるが、これらの変化曲線は製品の魚肉の配合比から見て曲線 G と曲線 E の間に位置するものと推定したが実験結果は算術的な測定値を与えず極めて複雑である、このこ

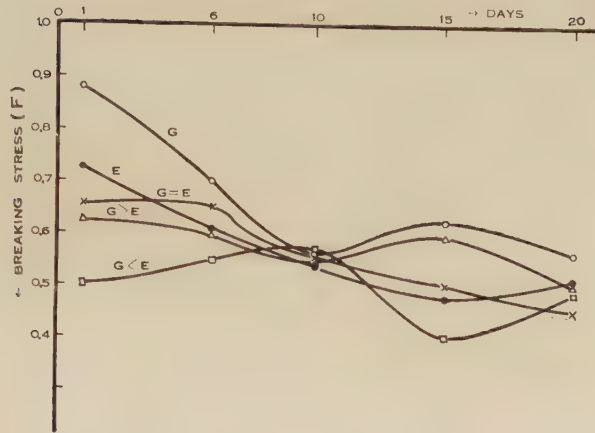


Fig. 24 Change of stress curves of fish-sausage. Storage temp. 25°C.

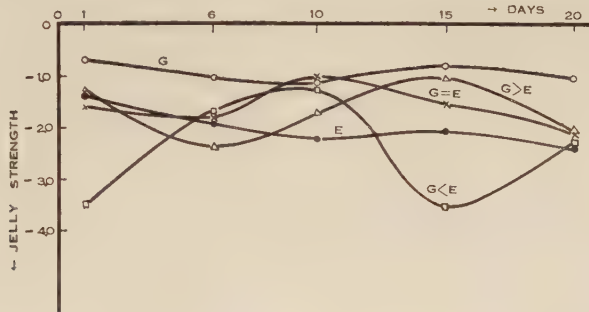


Fig. 25 Change of jelly strength curves of fish-sausage. Storage temp. 25°C.



Fig. 26 Change of volatile acid of fish-sausage. Storage temp. 25°C.

とは試験区 $G=E$ についても同じ様なことが云える。

以上の結果から足の強さはグチ肉、エソ肉単用の製品は前者が優れていることが判るが、これは一般通念と良く一致する所である。しかしグチ肉とエソ肉を混和した製品が特に $G>E$ と $G<E$ が変化曲線に見られる如く対象形を示す要因は足に關与する蛋白質の性質或は量が相反していることにあるものか、保藏期間中に於ける化学的变化によるものか或は物理的性質によるものか、その要因は未だ解明していない。又 GE 間の平行曲線と $G>E$, $G<E$ 間の対

象曲線との關係についても推論し得ない。尙保藏期間中に於ける製品の変化は官能的には認められなかったが、Vol-acid は Fig. 26 の如く15日目に少々増し曲線に山を作っているが、これと「足」との關係については、これを説明するに足る資料を得ていない。

VI Rubber hydrochloride と Vinyliden chloride resin 包装による保藏効果

魚肉或は獸肉ソーセージのケーシング資材として

従来は塩酸ゴムを多く使用していたが、現今合成樹脂の急速な進歩発展により各種の合成繊維或はフィルムの出現を見るに至り、包装資材としての物理的、化学的要求を満足せしめる製品も又作られる様になった。その中にあって塩化ビニリデン系合成樹脂を主成分とするケーシングは塩酸ゴムを主体とするケーシングと比較して優るとも劣らぬ性質を有すると云われる。そこで筆者はこれを魚肉ソーセージのケーシングとして用いその適応性を塩酸ゴムケーシングと比較して見た。

試験品の製造 魚肉はエソを使用し、食塩3%にて荒摺り、澱粉10%を含む摺身とした。摺身は塩酸

ゴム（ライファン）及び塩化ビニリデン（クレハロン）ケーシングに充填し所謂魚肉ソーセージを作る。両者の製品は共に同形、同重量にして防腐剤は含まない。製品は30°Cに保存し、包装資材の適否は保藏期間中に於ける官能検査及び Vol-acid 量をもって表わした。

結 果 今迄経験した如く製品は防腐剤を含まぬから30°Cの保藏条件では製造後6〜7日目に食用不能の域に達し一概に結論を導き出すことは早急であるが、これまでの期間に於ける結果は Table 12 及び Fig. 27 の官能的所見及び Vol-acid 量の変化から見て試験区Rは試験区Kより稍々優っている

Table 12. Organoleptic observation fo fish-sausage during incubation at 30°C

Quality	Casing	Days of storage						
		1	2	3	4	5	6	7
Slim	R	—	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—	—
Mould	R	—	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—	—
Stench	R	—	—	—	—	—	±	±
	K	—	—	—	—	—	±	+
Fit for food or not	R	fit	fit	fit	fit	fit	fit	not
	K	fit	fit	fit	fit	fit	fit	not

R...Rubber Hydrochloride(Ryphan)
K : Vinyliden chloride resin(Krehalon)

様に思われる。しかしこの結果をもって両者包装資材の良否を決定する事は出来ない。なぜならば製品の両端の結紮部の強さが機械的に同一条件に於かれているとは限らないからである。事実筆者等の経験によっても塩化ビニリデン（クレハロン）は結び結が締り難く、塩酸ゴム（ライファン）と比較してもその気密度（結紮の強さ）は圧力計で検査した結果でも前者は後者に劣る事が判明した。従って製品の保藏力の向上のためには結び目の改良も又一つの重要な問題であるが、これが解決されるならば塩化ビニリデンケーシングは殆んど透明の被膜であるから

内面の様相を良く観察することが出来るし、商品価値の点から見ても塩酸ゴムケーシングより優ると云えよう。

Ⅶ Vinyliden chloride resin 包装による蒸溜 銕（渦巻）の保藏効果

魚肉を主原料とし、防腐剤を添加した摺身を塩酸ゴムケーシング或は塩化ビニリデンケーシング等に充填し蒸煮或は煮熟した製品所謂魚肉ソーセージは品質保持の点に於て良好な成績を示し現今この種製品は我々の嗜好にも適し益々生産高を高めつつある。

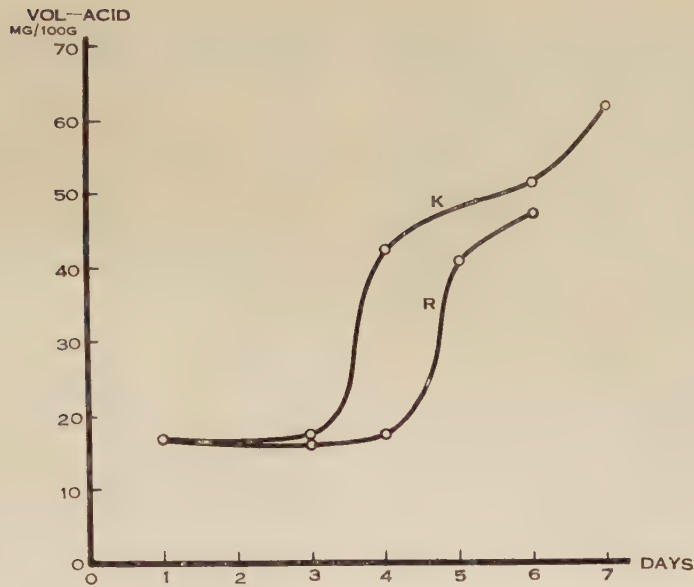


Fig. 27 Change of vol. acid of fish-sausage during incubation at 30°C.

K : Vinyliden chloride casing. (Krehalon)

R : Rubber Hydrochloride casing. (Ryphan)

今従来の煉製品（例えば蒲鉾）を包装して再蒸煮すれば第二汚染を防止し、従ってそれだけ保藏期間の延長を計る事が可能と予想される。又鳴門巻或は伊達巻の如く切断面に模様を出す様な所謂切出し製品がソーセージの形で出来れば商品価値から見ても興味あるものと思われる。

筆者は煉製品製造後の品質保持の目的をもって又上記の如き商品価値を加味した製法の試験を行った。

試験品の製造 魚種はグチを用い、食塩2.5%、澱粉10%にて仕上げた摺身とする。先づ摺身の一部を薄く伸ばし焼き、この上に生摺身を重ねて内側に巻き込む。これを蒸煮して製する。製品の大きさは直径3.2 cm、長さ10 cm、重量200g（約50匁）である。これを塩化ビニリデンケーシングに入れる。この処理法は Table 13 に示す如く、蒸煮完了直後包装（試験区A及びB）、蒸煮完了自然放冷後包装

Table 13. Treatment of casing on the fish-cake.

Treatment				
	Method of packing	1st. sealing	Cooking	2nd. sealing
A	Packing in no time	an end	The 2nd time cooking after treatment of the left	both ends
B		both ends		—
C	Packing in after cooling down	an end		both ends
D		both ends	no cooking	—
E		both ends		—
F	no packing	no sealing		no sealing

Table 14. Organoleptic tests of fish-sausage stuffed in Vinyliden Chloride resin tube (Krehalon)

25±1°C

Days of storage		3	4	5	6	7	8
Genesis of gas	A	—	—	—	—	±	+
	B	—	—	+	≡	≡	≡
	C	—	—	+	+	++	++
	D	—	—	—	—	±	+
	E	—	—	+	≡		≡
	F	—	—				
Slime	A	—	±	++	++		++
	B	—	+	+	+	++	+
	C	—	—	—	—	+	++
	D	—	—	—	—	+	+
	E	—	+	+	++	±	
	F	—	≡	≡			
Mould	A	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	—	—	—	—
	D	—	—	—	—	—	—
	E	—	—	—	—	—	—
	F	++	≡				
Stench	A	—			≡		≡
	B	—		++	++		≡
	C	—			≡		≡
	D	—			±		≡
	E	—			≡		
	F	—	—				
Fit for food or not	A	fit	fit	?	?		not
	B	fit	fit	?	not		
	C	fit	fit	?	not		
	D	fit	fit	fit	fit	?	not
	E	fit	fit	?	not		
	F	fit	not				

A, B, C, D, E, and F are shown in Table 14.

(試験区C, D及びE)の2区に分ち更に包装後再蒸煮時に於ける結紮部の状態を片側のみ seal したもの(試験区A及びC)と両側共sealしたもの(試験区B, D及びE)の2法に分けた。再蒸煮後片側のみ seal したものは直ちに他の片側をも seal する。かくの如き処置を経た製品は夫々に放冷後 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ の定温に保ち保藏試験品とした。

結 果 常法の如く製造した渦巻型蒸蒲鉾を塩化ビニリデンケーシング(クレハロン)で密封包装し、その際に於ける包装方法が製品の保藏上に如何なる効果を示すかを 見た結果、官能検査に於ては Table 14 の如く製造後3日目迄はいつれの試験区共製品に異常は認められなかったが4日目に至って先づ試験区F(無包装の対照品)はネット、カビの発生甚だしく腐敗の域に達し、試験区A及びEは両端の結紮部の一部に稍々ネットの発生が見られた。更に5日目に至ると試験区B, C及びEにはガス発生による膨張が見られる様になり且つ試験区C及びDを

除く他はネットの発生個所増加し試験区A, B, C, Eは可食の限界に達する。試験区Dは6日目に至る間ガスの発生を認めず、ネットの着生も現れず何等異常がなかったが8日目に食用不可の域に達した。

即ち蒸煮完了後一旦風冷して包装した試験区C, Dは蒸煮完了直後包装した試験区A, Bより約1日間保藏期間を延長出来た。一方包装後再蒸煮の場合包装紙の一端のみを締めて他の一端は開放したとき及び両端とも閉じた場合とでは後者の処置が約1日間の保藏延長を計る事が出来た。従って変敗防止策としては蒸煮放冷後被覆密封したものを再蒸煮(これは殺菌の手段である)した製品が良好な成績を示し、対照品に較べて約3日間の腐敗延長を計る事が出来た。尚腐敗初期と見られる5~6日目の製品の Vol-N 及び Vol-acid 量は Fig. 28 及び29の如く強い酸敗現象を示し官能検査の結果と殆んど一致している。

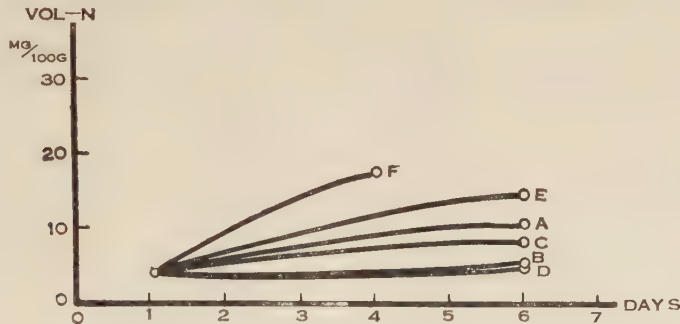


Fig. 28 Change in the amounts of volatile basic nitrogen of fish sausage stuffed in vinyliden chrolide resin tube casing during 6day's stroage at 25°C .

こゝに於て所見された製品の変敗個所が最初に両端の結紮部に現われたと云う事は前項IV及びVIで触れた如く結び目の気密度の問題である。従ってこの結び目から細菌が浸入する問題は製造技術上最も重要視しなければならない。最近内山、横関もこの事実を確認しその対策として冷却には次亜塩素酸石灰・の殺菌水を使用することにより結び口よりの腐敗を防止し得たと報告している。

VIII 磷酸塩添加による板付蒸蒲鉾の弾力補強効果

煉製品の品質は外観、味、弾力等の良否によって決定されるが中でも弾力所謂足は品質を実質的に代

表する特性である。煉製品の足は魚種、鮮度によって異り、それは白身の魚肉(底魚類)は赤身の魚肉(浮魚類)より足が強く、又魚の鮮度は新鮮な程良い製品が出来ると云う事が一般通念となっているが、煉製品の足の生成機構について古田、岡田⁽¹⁰⁻¹⁵⁾はこれを魚肉の坐りについて研究を行い、坐りに対する無機塩類の影響を検討し、無機塩によって肉蛋白の水和が増進されることが坐りに大きな役割をなし且つゲルの骨格構造の形成の必要な事を推論し、この仮説を坐りに及ぼす pH の影響より見てその正当性を確認している。又松本、新井⁽¹⁶⁻¹⁸⁾はすり身と製品(かまぼこ)の物性について詳細に研究し、又

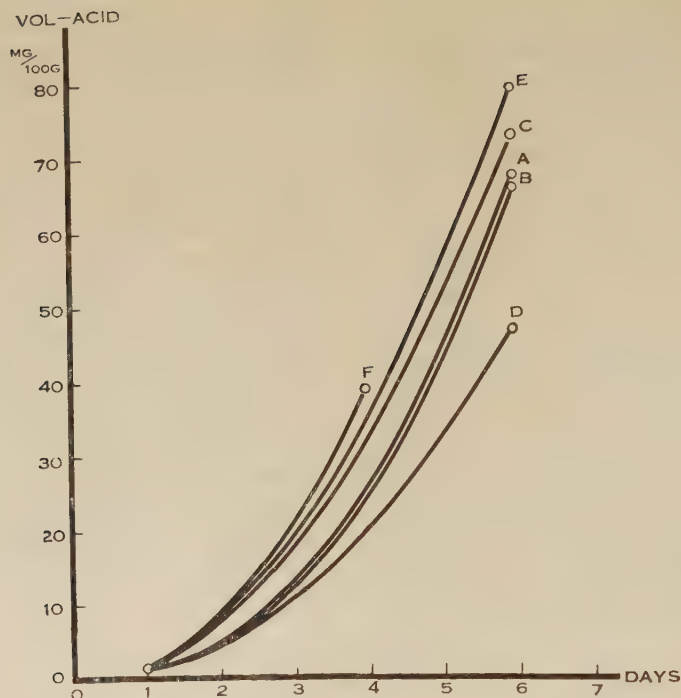


Fig. 29 Change in the amounts of vol. acid of fish sausage stuffed in vinyliden chloride resin tube casing during 6 day's storage at 25°C.

志水、清水^{19・20})もかまぼこの足についてその強弱を pH、鮮度より検討し夫々興味ある結果を発表している。

さて塩類が肉やその加工品の膨張性を高め或は保水性を高めると云う事は研究者の一致した結果であるが、塩の種類により膨張性、保水性は異なるとは云えこれを魚肉の摺身に添加したとき、蒲鉾と云う独特の製品所謂足に如何なる効果を示すかと云う事である。

筆者はたまたま Sodium Tripolyphosphate ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) を主成分とする Tarinsan 一商品名についての蒲鉾に対する弾力補強効果の検定を実施する機会が得られたので乍ら実用面に於ける耐用性の有無について検討した。

試験品の製造 魚種はエソ、グチ、カナガシラの3種で夫々単用とし、裏漉した肉量に対し3%の食塩を加え搗潰す。次にこれを2分し澱粉を加えて摺上げた肉を対照区とし他の半分は澱粉に Tarinsan を混和した後これを摺肉中に添加し摺上げた肉を試験区とする。澱粉を溶かすに要した水量、摺上り肉量に対する Tarinsan の概算濃度は Table 15 の通りである。摺上げた肉は 225 g (60 匁) 前後の

板付とし常法の如く蒸煮し製了する。製品の Tarinsan 添加効果の判定は製造終了後室温に放置状態に於る pH、水分、弾力の測定によって表示した。

弾力測定法^{21・22)} 弾力の測定は Fig. 30 の如き自製の装置により行った。其の蒲鉾より粹型にて抜き取った $3.5\text{cm}^2 \times 2\text{cm}$ の大きさの試験片 (S) の中央部の上から 1100 g/cm^2 の荷重 (W) をかけた突子 (A) を突入せしめて30秒後に之を除く、今荷重をかけたときその凹の深さを物差 B にて読み取り a mm、荷重を除いて元に復し静止したときの高さを b mm とする。かくして前者 a を「軟さ」、後者 b を「復元力」とし $b/a \times 100$ を復元率として表わした。測定に用いた試験片は2個の製品から夫々3個を抜き取り一試験区都合6個についての測定値の平均値を求めて製品の「軟さ」、「復元力」、「復元率」を計算し、これを足の強弱の指標にした。

結 果 エソ、グチ及びカナガシラの魚肉単用板付蒸蒲鉾に於ける Tarinsan 添加による弾力の補強効果は次の如くである。

先づ摺肉及び製品の pH 値は Table 16 の如く裏漉機にて採取した精肉 (荒摺前) はエソ 7.00、グチ 7.45、カナガシラ 7.22 であるが食塩、澱粉を添加し

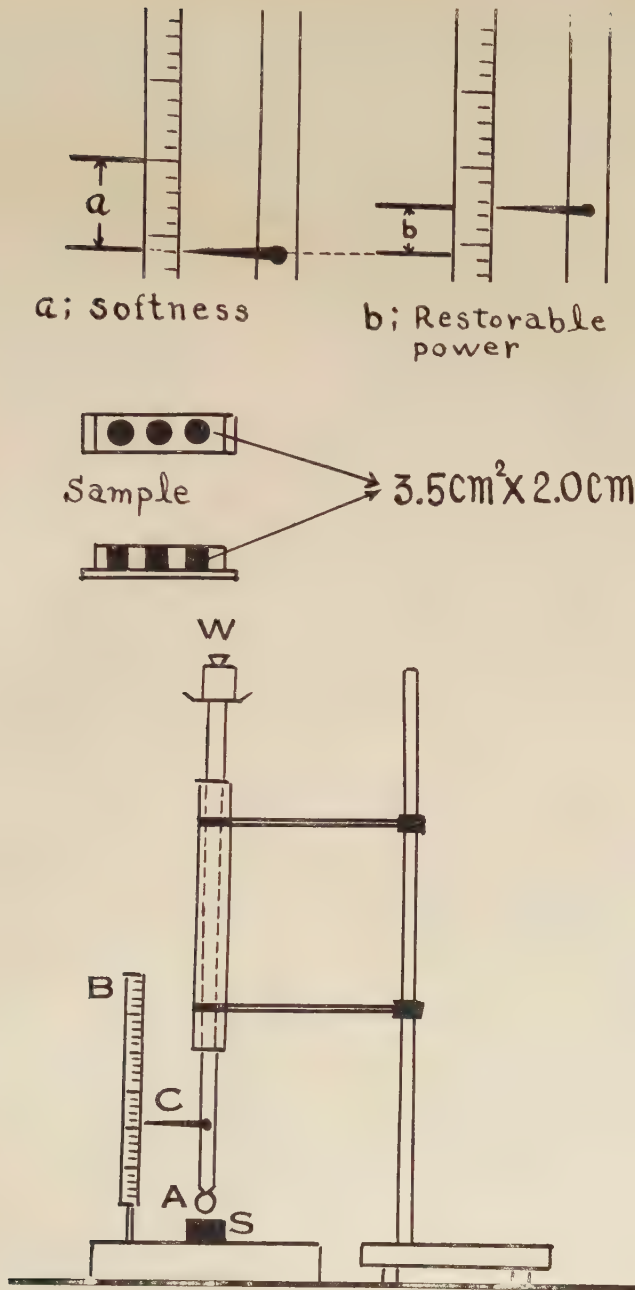


Fig. 30 Measuring apparatus

W ; weight 1,100 g/cm²

B ; Scales

C ; Pointer

A ; Plunger

S ; Sample piece

Table 15. Volatile basic nitrogen of fish meat and making of fish-cake.

Kind of fish	Vol-basic-N of fish meat mg/100g	Treatment	Weight of fish-meat g (monme)	Weight of starch and water		Concentration of Tarinsan in fish paste. (per cent)
				Starch g (monme)	Water g (monme)	
<i>Saurida argyrophanes</i> (maeso)	5.19	C	3750 (1000)	562.5 (150)	468.7 (125)	—
		T	3750 (1000)	”	487.5 (130)	0.323
<i>Nibea argentata</i> (shiroguchi)	7.10	C	2625 (700)	”	412.5 (110)	—
		T	4875 (1300)	”	506.2 (135)	0.2-8
<i>Lepidotrigla microptera</i> (kanagashira)	6.88	C	3750 (1000)	”	468.7 (125)	—
		T	3750 (1000)	”	487.5 (130)	0.325

C : Control T : With“Tarinsan”.

Table 16. PH value of jelly meat and products.

Kind of fish-cake	Treatment	Strained meat (non salt)	Completed meat	PH value of products		
				2nd days	3rd days	4th days
<i>Sauriad argyrophanes</i> (maeso)	C	7.00	6.60	6.80	6.80	6.30
	T		6.75	6.90	6.90	6.70
<i>Nibea argentata</i> (shiroguchi)	C	7.45	6.85	7.00	6.75	6.45
	T		7.08	7.25	6.85	6.60
<i>Lepidotrigla microptera</i> (kanagashira)	C	7.22	6.80	7.00	7.00	7.70
	T		7.00	7.10	.086	6.75

摺上げ終了した肉は対照区Cはエソ6.60, グチ6.85, カナガシラ6.80と夫々 pH 値は酸性側に傾くが, 試験区Tは Tarinsan の添加によりエソ 6.75, グチ 7.08, カナガシラ7.00と対照区より高い値を示す. 次に製品の2日目に於ける pH 値は魚肉の加熱によって起る pH 値の上昇が対照区, 試験区共に見られ3日目は2日目と同じ値を示すが4日目に至って製

品の変敗に伴う pH 値の降下が現われる.

磷酸塩が蒲鉾の弾力を補強すると云う推定は肉の pH を等電点よりアルカリ性に保持し且つ塩を添加した場合には pH 6.5〜7.0で魚肉は最高の坐りを生ずると云う事実からして Tarinsan の添加は単なる保水性の増加のみではなく pH 値を高めると云う事にその効果が存すると思われる.

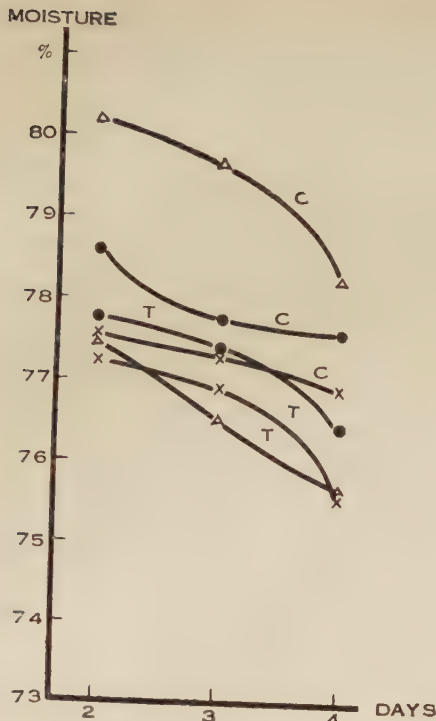


Fig. 31 Change in the amounts of moisture of fish-cake during 4 day's storage at 20~25°C.

—●— *Saurida argyrophanes* (maeso)
 —△— *Nibea argentata* (shiroguchi)
 —×— *Lepidotrigla microptera*
 (kanagashira)

C : Control

T : Tarinsan containing

次に製品の水分量について見ると Fig. 31 の如く、いずれの試験区共 Tarinsan 添加製品は対照品に較べて少ない含有量を示している。この現象は塩類の影響による蛋白質の所謂水和或は蛋白質と水との相互作用の変化による結果であろう。両生鮮状態に於ける魚肉は塩によって水和度が上昇し水分の吸収となり膨張を認め蛋白質によって一度吸収された水分を確保すると共に蛋白質の結合力を促進増大する結果となる。従って摺身は Tarinsan の添加によって粘性度の高い緻密な性状になっているからこの蛋白質の分散度の増大或は膠質の構造より見て摺身は蒸煮に際しても水分の変動は殆んど起らず蒸煮による脱水、吸水は小さいと考えられる。これに反し塩を添加しない時には前者に較べて摺身の構造は疎であるから摺肉の蒸煮時に於て含有澱粉の糊化に伴う水分の吸収或は凝縮水分も大きいと考えられる。従

って上記試験区 S と対照区 C の含水量の差はその増量分と見做される。このことは Table 15 にある如く試験区 T は対照区 C に比して添加水量が多いのに反して測定された水分量は少ないことから判断されよう。或は逆にこの含水量の差は自由水と結合水の差であるかも知れない。即ち乾燥による自由水及び結合水の脱水は乾燥温度によって異なるが後者は前者に比して脱水し難い。従って試験区 C の水分は遊離状態であり、試験区 T の水分は蛋白と結合状態にあると推察されるから、乾燥重量によって測定した水分の数値は後者が見掛上少なく測定されることもあり得る。一応この様に推定出来得るとしても、蒸煮時に於ける吸水に基因するか或は結合水と自由水とから見た摺肉の構造の差に基因するか、これらについては実験的に確認していない。水分量の時間的变化に関してはいづれも日数の経過に伴い減少が見られる。

次に製品の足の強さを凹みの強度「軟さ」及び反撥の強度「復元力」及びこの両者の測定値より算出した復元率によって示すと Table 17 の如くなる。

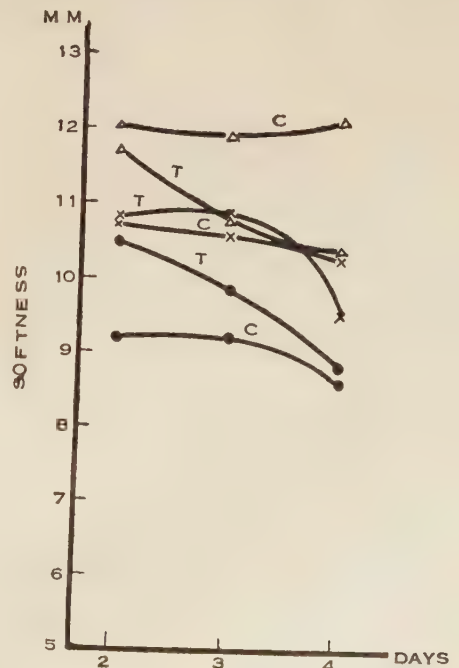


Fig. 32 Change of softness of fish-cake.

—●— Maeso
 —△— Shiroguchi
 —×— Kanagashira

C : Control

T : Tarinsan containing

Table 17. The soffness and restorable power of fish-cakes made of various meat.

Kind of fish-cack		2nd Days			3rd Days			4th Days		
		a (mm)	b (mm)	b/a× 100 (%)	a (mm)	b (mm)	b/a× 100 (%)	a (mm)	b (mm)	b/a× 100 (%)
<i>Saurida argyrophanes</i> (maeso)	C	9.20	7.20	78.26	9.20	6.97	75.76	8.61	6.75	78.39
	T	10.49	8.13	77.72	9.80	7.63	77.85	8.82	7.10	80.49
<i>Nibea argentata</i> (Shiroguchi)	C	12.03	9.13	75.89	11.92	8.73	73.23	12.11	8.82	72.83
	T	11.70	9.26	79.14	10.78	8.38	77.73	10.38	7.76	74.75
<i>Lepidotrigla microptera</i> (kanagashira)	C	10.70	8.03	75.04	10.55	7.83	74.21	10.27	7.50	73.02
	T	10.80	8.20	75.92	10.85	8.17	75.23	9.50	7.22	76.00

C : Control T : Tarinsan
a : softness
b : Restorable power
b/a×100 : Restorable modulus

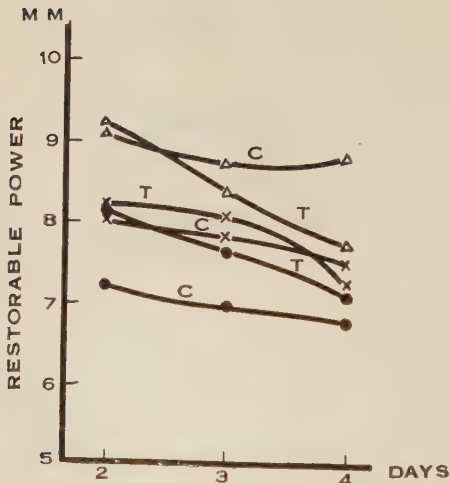


Fig. 33 Change of restorable power of fish-cake.

—●— Maeso
—△— Shiroguchi
—×— Kanagashira
C ; Control
T ; Tarinsan containing

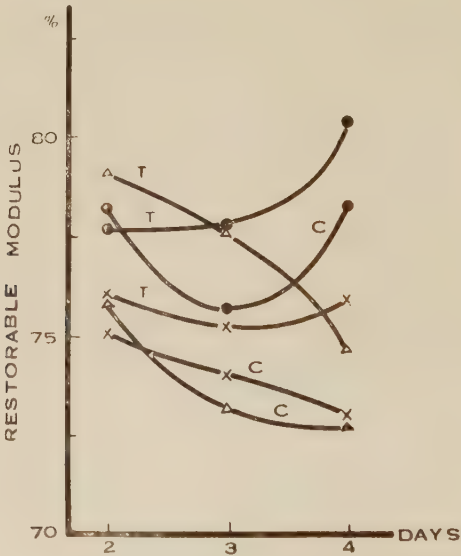


Fig. 34 Change of restorable modulus.

—●— Maeso
—△— Shiroguchi
—×— Kanagashira
C ; Control
T ; Tarinsan containing

Table 18. Change of softness and restorable power of fish-cake.

Kind of fish-cake		2nd Days			3rd Days			4th Days		
		a (mm)	b (mm)	$b/a \times 100$ (%)	a (mm)	b (mm)	$b/a \times 100$ (%)	a (mm)	b (mm)	$b/a \times 100$ (%)
<i>Saurida argyrophanes</i> (maeso)	C	100	100	100	100	96.81	96.81	93.59	93.75	100.17
	T	100	100	100	93.69	93.84	100.61	84.32	87.33	103.56
<i>Nibea argentata</i> (shiroguchi)	C	100	100	100	99.08	95.62	96.51	100.66	96.60	95.96
	T	100	100	100	92.13	90.49	98.21	88.71	83.80	94.46
<i>Lepidotrigla microptera</i> (kanagashira)	C	100	100	100	98.59	97.51	98.90	95.98	93.39	97.30
	T	100	100	100	100.55	99.63	99.08	87.96	88.04	100.09

C : Control T : Tarinsan

a : Softness

b : Restorable power

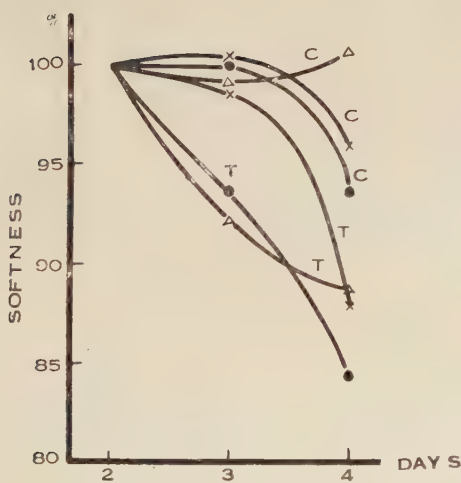
 $b/a \times 100$: Restorable modulus.


Fig. 35 Change of softness of fish-cake

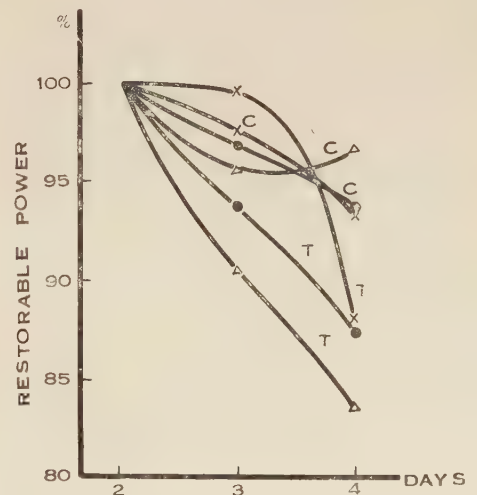


Fig. 36 Change of restorable power of fish-cake

即ち製品の「軟さ」(Fig.32) ,「復元力」(Fig.33) の日数の経過に伴う変化は試験区T, 対照区C共に小さくなりその減少度は前者にはげしい傾向が見られる。又製品に異常を認めない範囲の3日目迄に於てはグチ製品を除く他のエソ、カナガシラ製品は「軟さ」,「復元力」共に試験区Tは対照区Cより大きい数値を示し、「復元率」も又試験区Tは対照区

Cより大きい数値を示す。次に製造終了後2日目の製品の「軟さ」,「復元力」を基準にして其の後3日目, 4日目の変化模様を図示すると Fig. 35, Fig. 36, Fig. 37 の如くなる。即ち製品の「軟さ」及び「復元力」は日数の経過に伴い Tarinsan 添加製品は対照品より大きい減少を示し凡そその差は時日

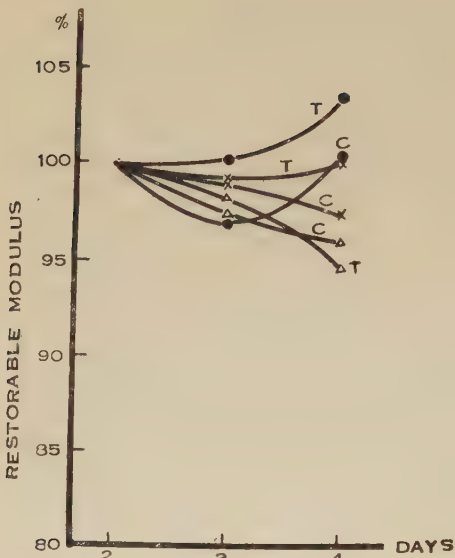


Fig. 37 Change of restorable modulus which were calculated from Fig. 35

の経過と共に益々増大する傾向を示す。言い換えれば Tarinsan 添加製品は「軟さ」も「復元力」も対照品より早く失われる事になる。この事は Tarinsan 添加製品と対照品との間の「軟さ」「復元力」の差がその時の水分量の差と類似した関係をもっていることから「軟さ」「復元力」と云うものは製品の含水量と密接な関係があると思われる。次に Fig. 35 及び 36 の中において特異な曲線が目につく。それはグチ肉の対照品が 3～4 日目に上昇している所とカナガシラ試験区 T が 2 日目より 3 日目の

製品が「軟さ」を増し「復元力」は差程減少を示していない所であるが、この要因は次の様な結果と推察される。即ち前者は Fig. 31 の如くグチ肉対照区は他の製品に比して含水量が極度に高い、従って総体的に Fig. 32 の如く「軟さ」の最も大きいものとなる。所が 2 日目より 3 日目に至って水分の減少に伴い「軟さ」及び「復元力」は少々減ずるが 3 日目より 4 日目に至ると製品中の含水量があたかも「軟さ」「復元力」の両者にバランスのとれた条件になってかくの如き結果を示したと考えられる。この事は 4 日目の含水量が他の製品の 2 日目の含水量に近い事からも推察出来る様に思われる。或は強足原料と云われるグチ肉の特性かも知れないがこれを説明する根拠は見出せない。一方後者は弱足原料と云われるカナガシラの如き魚肉に於て Tarinsan 添加による効果が現われたものと推定する。しかしその効力も製品中の含水量の減少によって失われ 4 日目に至って急速に「軟さ」「復元力」は小さくなるものと見える。

以上の如く製品の「軟さ」これに伴う「復元力」は製品の含水量を見逃す事は出来ないが、復元率から見ると (Fig. 34, 37 参照) 見掛上は総体的に Tarinsan の添加はその効果を認める事が出来るし、又エソ肉、カナガシラ肉の如き比較的足の弱いと云われる原料魚には良い結果を示している。以上の様な結果、足の強さの測定法そのものにもまだ吟味を要する点があると思われるが大体に於て Tarinsan 約 0.3 % を添加した製品は復元率として無添加製品より約 1.5～3 % 増強される。

結

語

練製品は魚肉蛋白質、炭水化物より成りしかも 80 % 内外の水分を含有しているから微生物特に細菌の生育には好適な条件を備えた物質と云える。従って他の加工製品に較べて腐敗も急速に進行する事になる。かまぼこの腐敗は製品の内部に残存する細菌と大気中から製品の表面に感染する細菌或は黴に起因するから、これらの生育を防止するためには前者の場合は防腐剤によって殺菌又は抑菌せしめ、後者の場合は包装によって汚染を防止すれば良い事である。

先づ製品の表面に感染する微生物即ち第二次汚染の影響を除去するには製品を被覆する処置であるが製品の保藏上被覆資材の持つべき要素は透湿性、通

気性、吸水性の無いもの或は化学的に安定度の高いもの又商品価値を低下せしめない様なものが望ましい。そこで筆者等はセロファン紙、ポリエチレンフィルム、フーテンケーシング、クレハロンケーシングの 4 種の包装資材を使って試験したが、セロファン紙或はポリエチレンフィルムの如くシート状のもので包装しただけではたとえポリエチレンフィルムの様に通気性等の少ない性質を有している包装資材でも品質の保持は困難である事が判った。それは加熱されたすり身の中に細菌が残存していることを意味するものであって直接外部よりの黴菌の汚染を防止し得てもシートの接ぎ目は物理的に密着してい

ないから、外気の浸入も容易であり残存細菌の発育は活潑となろう。しからばライファン、クレハロンのケーシングに充填密封して無酸素状態に近い条件に保てば良い事になるがこの場合に於ても前者とは腐敗の様相を異にするとは云えやはり品質の保持は包装のみでは多くを望めない事が判った。即ち包装によって第二次汚染を防止し得たとしてもすり身中に細菌が残存する限り製品の長期保蔵は不可能である。

すり身中の細菌は主に副原料として混用する澱粉に存在する孢子を持った耐熱性細菌であるが、この種細菌を加熱に依って死滅に至らしめる事は煉製品の製造上或は性状から云って甚だ困難であろう。従って第二次汚染の主原因たる澱粉を使わない製品即ち無澱粉更に煎焼製品とすればある程度の品質保持は可能となるが、一般的に無澱粉とする事は特殊の場合を除き経済上の点からも実施は不可能に近いと云えよう。

そこで第一次汚染を防止するためには防腐剤の添加であるが筆者等が効力試験に供したフラン誘導体はある程度の効果を示し特にフラスキンとライファンケーシングと併用して、その濃度 1/30000 の場合約 6 週間前後製品に異常を来さなかった。これは予定した試験の最大期間であるから実際には更に保蔵期前延長は出来るものと期待される。この様にライファンケーシング或はクレハロンケーシングに防腐剤を添加したすり身を充填して密封加熱した製品即ち魚肉ソーセージは保蔵力の大きい製品と云えるが、一方鴨門巻、す巻の如き製品もこれをケーシングに詰め殺菌処理を施せば防腐剤を添加しない場合でも 3 日間前後の保蔵期間の延長が出来るから、長期保蔵に主眼を置くならば前者の方法、製品の弾力或は短期間の貯蔵に重点を置くならば後者の方法を採れば良いと思われる。

ここで注意しなければならないことはケーシングの両端の結び口である。この結紮部の強さの強弱は製品の保蔵力に大きな影響を及ぼすものである。即ち該箇所より細菌の浸入する懸念が多分にあって事実これに該当する製品も店々に見受けられる。これは製造技術上重要視しなければならない問題であって、これの解決には冷却時に殺菌水の使用を提唱しているがこれとて根本的対策とは云い難く安全度の高い結紮方法の更進を期待する所である。

魚肉ソーセージの腐敗様相に関してはかまぼこのそれとは異なるが成分の変化特に有機揮発酸の消長、

pH 値の増減、揮発性塩基態窒素の変化は主として細菌によって蛋白質或は澱粉の分解による塩基性物質の生成、酸の生成が行われると推察されるが、これらの生成は製品の組成によって甚だしく異り^{23, 24}、例えば測定値は小さくても腐敗に至っている場合もあり、高い測定値を得ても官能的には可食の域の場合もある。従ってその測定値をもって普遍的に製品の腐敗の度合を表わす指標とすることは不適当と思われるが、既知の組成の製品についてはこれらの測定値から腐敗の時期を推定する事が出来るかも知れない。又測定値から得られた変化曲線より各種の防腐剤の効力を比較することも出来よう。

製品の弾力は魚肉ソーセージはかまぼこの如き足を要求しないかも知れないが品質の保持上足はどの様になるか、足の強さと成分変化との関係はどうなるかと云う事も知っておく必要がある。例えば長期間成分の変動が小さくても品質を直接的に決定づける足の強さに落差が生ずるのでは商品価値も悪くなろう。勿論細菌によって起る蛋白質、炭水化物の分解は足の強さにも影響される所であるが、可食の範囲内に於ける製品の足の強さは一定であるのが望ましい。ところが筆者等の実験結果によると必ずしも一定の強さを示さず極めて複雑である。例えばグチ単用製品（かまぼこ）とエソ単用製品（かまぼこ）は両者のどちらが強いかと云う事は一般的事実と一致する結果が得られるが、保蔵期間の延長に伴って足の強さに波が生ずるのは如何なる理由に基くものか、特にエソ、グチ混用の場合に於けるが如き足の強さにはげしい変化様相を示す起因は、それを説明するに足る裏付の資料はないので推論も下し得ないが、製品の蛋白質の構造或は魚種により異なる蛋白質の組成等から足の強さとの関係を調べれば面白い結果が生まれて来るものと思われる。

次にかまぼこの足の補強については、それを磷酸塩（トリポリ磷酸ソーダを主体とするもの；商品名タリンサン）の添加によって効果の有無を見たが、かまぼこの足の強さは魚肉ソーセージと異り製品の水分量と大きな関係を持っている。即ち水分量が減少すればそれに伴い足の強さも弱くなる。従ってタリンサンを添加して蛋白質の結合力を高め、保水力を高めても放置中次第に弾力は弱まりタリンサンを添加しても弾力の低下を防ぐ事が出来ないが、タリンサン無添加製品と比較すれば確かに弾力は増強されている。特にカナガシラの如き弱足原料には良い効力を示し、すり身に 0.3 % 前後タリンサンを添加

した場合約1.5～3%弾力は増強される様である。

尙本研究は1952年より1957年に至る期間の実験結果の要約であるが特に前半の期間に於ける実験は現在特に記すべき要点もないが一応研究の推移の過程

として取纏めの一部とした。又実験結果の取扱いについては更に深く考察を言及せねばならないがこれらの点に関しては改めて報告する予定である。

要

約

煉製品の保藏に関して、包装による効果と防腐剤添加の効果を検討し併せて製品の保藏中に於ける弾力の変化について実験した。

1 外部より附着する微生物の防止には Rubber hydrochloride, Vinyliden chloride resin の Casing が良く, Celophan paper, Poly ethylene resin film は有効でない。それは前者は密封状態に近い条件に保つ事が出来るが後者の Celophan paper は通気性, 透湿性を有し, Poly ethylene resin film は Sheet 状であるから細菌の浸入を防止する事が出来ないからである。

2 製品の保藏条件は防腐剤無添加の場合は特に注意が肝要であるが, 製造終了後定温 ($25 \pm 1^{\circ}\text{C}$) に置くのが良く, 温度差の大きい低温 ($4 \pm 1^{\circ}\text{C}$) より高温 ($25 \pm 1^{\circ}\text{C}$) への移動は製品の悪変の時期を早める結果となる。

3 内部の残存細菌の発育防止には Furaskin, Neo-Furaskin, Sorbic acid, 安息香酸-butyl-ester の内 Furaskin 或は Furaskin と安息香酸-butyl-ester の複用が最良の効力を示し, 濃度 1/30000 にして Ryphan casing 併用の場合少なくとも約6週間の保藏力を有する。しかし包装を施さない場合はたとえ防腐剤を添加してもその保藏期間は 25°C 前後の定温で1～1.5日間延長し得るのみである。

4 Vinyliden chloride resin casing は Rubber hydrochloride casing に比し透明度の大きい点 (商品価値として) で優るが, 結紮部の強さ

は劣る。

5 一度蒸し上げた製品 (す巻) を Krehalon casing に詰め密封, 再蒸煮 (殺菌の手段) すれば対照に比較し3日間程度品質の保持が可能である。

6 かまぼこの弾力を破断応力, 破断伸長から求めた場合, グチ単用製品とエソ単用製品は前者が強い弾力即ち足を持っている。その保藏期間中の両者の変化は緩かな平行曲線を示す。しかしグチ肉とエソ肉の比率が7:3, 3:7の製品の弾力は両者対象曲線を書いて増減の大きい変化を示す。

7 燐渡塩 (Tarinsan; Sodium Tripolyphosphate が主体) の添加によるかまぼこの弾力の補強効果を「軟さ」「復元力」の測定によって現わすと, 「軟さ」「復元力」は製品の水分量と密接な関係にあって Tarinsan 添加の如何に拘らず日数の経過に伴う含水量の減少のため「軟さ」「復元力」は急速に失われるが, Tarinsan 約0.3%の濃度に於て対照に比し約1.5～3%弾力は増強される。

終りに本報文の御校閲を賜った当所利用部長山田紀作博士に深謝すると共に, 試験品製造に当り特別の便宜を与えられた長崎市内船津蒲鉾店, 小松蒲鉾店に厚く御礼申し上げる。

尙本実験は長崎市水産振興協会白井和夫氏に負う所が多くここに厚く感謝の意を表する次第である。又実験に際して御協力頂いた当所助産手律子氏にも併せて御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 木俣正夫; 日水会誌 16 454 (1951)
- 2) 内山均, 天野慶之, 河端俊治, 高瀬明; 日水会誌 20 816～849 (1155)
- 3) 野口栄三郎, 佃信夫; 日水研究報告 1 239～252 (1954)
- 4) 日笠七郎; 日水会誌 19 571 (1954)
- 5) 鉄本総吾, 興津知明, 福田正彦; 日水会誌 20 1033 (1953)

- 6) 野口栄三郎, 佃信夫; 日水研究報告 1 253～278 (1954)
- 7) 清水亘, 竹林; 水産製造会誌 3 63 (1935)
- 8) 清水亘, 志水寛; 日水会誌 19 536 (1954)
- 9) 松本重一郎, 新井とみ子; 日水会誌 17 377 (1952)
- 10～15) 右田正男, 岡田稔; 日水会誌 18 117 (1952)

- | | |
|------------------------------|--------------------------------|
| 18 159 (1952) | 20 295 (1954) |
| 19 589 (1953) | 20 811 (1955) |
| 20 213 (1954) | 21, 22) 三宅正人, 富士川, 堀口, 林; 日水会誌 |
| 20 313 (1954) | 19 1077 (1954) |
| 20 530 (1954) | 21 1241 (1956) |
| 16~18) 松本重一郎, 新井とみ子; 日水会誌 | 23) 内山均, 横山和吉; 日水会誌 |
| 17 217 (1952) | 18 709 (1953) |
| 18 319 (1952) | 18 718 (1953) |
| 19 781 (1954) | 24) 内山均, 天野慶之, 横関源延; 日水会誌 |
| 19, 20) 志水寛, 清水亘, 池内常郎; 日水会誌 | 21 441 (1956) |

非 売 品

昭和34年3月18日印刷

昭和34年3月25日発行

水産庁西海区水産研究所

長崎市丸尾町3丁目5番地

印刷人 毎 熊 儀 一
印刷所 同文印刷株式会社

長崎市尾上町無番地
電話 ② 3059・5259

CONTENTS

	Page
Studies on the Black Discoloration of Fish and Shellfish Cans. by Kisaku YAMADA and Mizuho TANAKA.....	2
Studies on the Discoloration of Oily Fishes II, On the Method of Measuring the Discoloration of Oily Fishes through Examination of Differences in the Degree of Whiteness of the Powder. by Shigeshi MASUDA and Fumiko SHINOHARA.....	17
Biochemical Studies on the Role of Malonate Decomposing Enzyme in Fish Muscular Tissue. by Kisaku YAMADA, Taneko SUZUKI and Mizuho TANAKA.....	31
Studies on the Preservation of Bottom Fish. Effectiveness of Chlortetracycline on Keeping Quality of <i>Gadus macrocephalus</i>, <i>Lateolabrax japonicus</i>, <i>Nibea argenteata</i>, <i>Pseudosciaenops anomala</i> etc. by Shigeyuki SASAYAMA, Shichiro HAMADA and Kisaku YAMADA.....	54
A Studies on the Preservation of Fish-Cake by Shigeyuki SASAYAMA and Shichiro HAMADA.....	82